

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Dražen Ilišinović

Zagreb, 2009.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Doc. dr. sc. Danko Ćorić

Dražen Ilišinović

Zagreb, 2009.

Izjava i zahvala

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu "Usporedba metoda ispitivanja tvrdoće keramičkih materijala" izradio samostalno koristeći navedenu literaturu i znanja stečena tijekom studija.

Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Lidiji Ćurković na odabiru teme i pruženoj stručnoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

Također se želim zahvaliti doc.dr.sc. Danku Ćoriću na pomoći kod mjerenja tvrdoće u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

Zahvaljujem se mojim roditeljima i bratu na velikom strpljenju, odricanju i potpori koju su mi pružili tijekom mog školovanja i studiranja.

Posebno bih se zahvalio svim prijateljima i kolegama koji su na bilo koji način pridonijeli mom uspješnom završetku studija.

Sažetak

Na poliranom uzorku silicij karbidne keramike izmjerena je tvrdoća metodom po Vickersu i Knoopu primjenom različitih opterećenja. Pri određivanju tvrdoće metodom po Vickersu i Knoopu primijenjena su sljedeća opterećenja: HV0,5; HV1; HV3; HV5; HV10; HK0,5; HK1; HK3; HK5; HK10. Veće vrijednosti tvrdoća izmjerene su metodom po Vickersu u usporedbi sa vrijednostima tvrdoća metodom po Knoopu uz ista opterećenja. Rezultati pokazuju da izmjerene vrijednosti tvrdoća metodom po Vickersu i Knoopu značajno ovise o opterećenju, te da se vrijednosti tvrdoća smanjuju s povećanjem opterećenja. Razlike u izmjerenim vrijednostima tvrdoće metodom po Vickersu i Knoopu su veće što je primijenjeno opterećenje veće.

U svrhu kvantitativnog određivanja utjecaja opterećenja na tvrdoću uporabljena su tri matematička modela: Meyerov zakon, model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka i modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka. Regresijska analiza (izračunate vrijednosti koeficijenta korelacije) potvrdila je da se sva tri modela mogu primijeniti za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike.

Sadržaj

Izjava i zahvala	I
Sažetak.....	II
Popis slika	V
Popis tablica	VIII
Popis oznaka i mjernih jedinica	IX
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Tehnička keramika	2
2.2. Podjela tehničke keramike	3
2.3. Silicij karbidna keramika (SiC)	7
2.4. Postupci proizvodnje i obrade tehničke keramike	14
2.4.1. Sirovine i aditivi	15
2.4.2. Priprava mase	15
2.4.3. Oblikovanje.....	15
2.4.3.1. Prešanje.....	16
2.4.3.2. Plastično oblikovanje	17
2.4.3.3. Lijevanje.....	17
2.4.4. Priprema za pečenje (sinteriranje).....	18
2.4.5. Sinteriranje	18
2.5. Svojstva tehničke keramike.....	20
2.6. Keramografija.....	24
2.7. Određivanje tvrdoće	25
2.8. Metode određivanja tvrdoće.....	29
2.8.1. Metoda po Vickersu.....	29
2.8.2. Metoda po Knoopu	31
2.8.3. Usporedba metoda po Knoopu i Vickersu	32
2.9. Problemi pri mjerenju tvrdoće	33
2.10. Norme kod mjerenja tvrdoće	34
3. EKSPERIMENTALNI DIO	36
3.1. Priprema uzorka SiC keramike za određivanje tvrdoće.....	36
3.1.1. Zalijevanje uzoraka.....	36

3.1.2. Brušenje	36
3.1.3. Poliranje	37
3.2. Mjerenje tvrdoće SiC keramike	38
4. REZULTATI.....	40
4.1. Rezultati određivanja tvrdoće po Vickersu	40
4.2. Rezultati određivanja tvrdoće po Knoopu.....	50
4.3. Usporedba dobivenih tvrdoća po Knoopu i Vickersu.....	60
5. ZAKLJUČCI	62
6. LITERATURA.....	63

Popis slika

Slika 1 Mikrostruktura gruboznatog silicijeva karbida povezanog silikatima [1]	8
Slika 2 Mikrostruktura sitnoznatog silicijeva karbida povezanog silikatima [1]	9
Slika 3 Mikrostruktura silicijeva karbida sinteriranog u prisustvu tekuće faze [1]	9
Slika 4 Mikrostruktura SSIC [1]	10
Slika 5 Mikrostruktura gruboznatog SSIC [1]	11
Slika 6 Mikrostruktura SISIC [1]	12
Slika 7 Gruboznati SISIC [1]	12
Slika 8 Mikrostruktura RSIC [1]	13
Slika 9 Mikrostruktura NSIC [1]	13
Slika 10 Postupak proizvodnje keramike [1]	14
Slika 11 Jednoosno suho prešanje, jednostrano i dvostrano [1]	16
Slika 12 Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [1]	17
Slika 13 Tijek proizvodnje od praha do sinteriranog sirovca (proces sinteriranja) [3]	19
Slika 14 Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [1]	19
Slika 15 Orijentacijska područja savojne čvrstoće i gustoće [1]	21
Slika 16 Područja vrijednosti tvrdoća i savojne čvrstoće [1]	22
Slika 17 Orijentacijska područja savojne čvrstoće i toplinske rastezljivosti [1]	22
Slika 18 Dijagram tijeka pripreme uzorka za keramografiju [9]	25
Slika 19 Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću [16]	27
Slika 20 Shematski prikaz Vickersovog penetratora i otiska [11]	30
Slika 21 Prikaz anomalija za otiske kod Vickersove metode [11]	31
Slika 22 Shematski prikaz Knoopovog penetratora i otiska [11]	32
Slika 23 Shematski prikaz otisaka kod metoda po Knoopu i Vickersu [11]	33

Slika 24 Uređaj za brušenje.....	37
Slika 25 Automatsko poliranje	38
Slika 26 Tvrdomjer Zwick.....	39
Slika 27 Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HV0,5.....	40
Slika 28 Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HV1.....	41
Slika 29 Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HV3.....	41
Slika 30 Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HV5.....	42
Slika 31 Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HV10.....	42
Slika 32 Vrijednosti tvrdoće mjerene metodom po Vickersu u ovisnosti o opterećenju za SiC keramiku	46
Slika 33 Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za SiC keramiku prema Meyerovom zakonu (metoda po Vickersu).....	47
Slika 34 Grafički prikaz ovisnosti F/d o d za SiC keramiku prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (metoda po Vickersu)	48
Slika 35 Grafički prikaz ovisnosti F o d za SiC keramiku prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (metoda po Vickersu)	49
Slika 36 Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK0,5.....	50
Slika 37 Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK1.....	51
Slika 38 Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK3.....	51
Slika 39 Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK5.....	52
Slika 40 Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK10.....	52
Slika 41 Vrijednosti tvrdoće mjerene metodom po Knoopu u ovisnosti o opterećenju za SiC keramiku	56
Slika 42 Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za SiC keramiku prema Meyerovom zakonu (metoda po Knoopu)	57
Slika 43 Grafički prikaz ovisnosti F/d o d za SiC keramiku prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (metoda po Knoopu)	58

Slika 44 Grafički prikaz ovisnosti F o d za SiC keramiku prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (metoda po Knoopu).....	59
Slika 45 Usporedni prikaz tvrdoća izmjerenih metodom po Vickersu i Knoopu za različita opterećenja	61

Popis tablica

Tablica 1. Usporedba tvrdoće, lomne žilavosti i gustoće pojedinih vrsta keramike [10]	23
Tablica 2. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, metoda HV0,5	43
Tablica 3. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, metoda HV1	44
Tablica 4. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, metoda HV3	44
Tablica 5. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, metoda HV5	45
Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, metoda HV10	45
Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK0,5.....	53
Tablica 8. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK1.....	54
Tablica 9. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK3.....	54
Tablica 10. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK5.....	55
Tablica 11. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK10.....	55
Tablica 12. Standardno odstupanje tvrdoća mjerenih metodom po Vickersu	60
Tablica 13. Standardno odstupanje tvrdoća mjerenih metodom po Knoopu	60
Tablica 14. Srednje vrijednosti tvrdoća po Knoopu i Vickersu za različita opterećenja	61

Popis oznaka i mjernih jedinica

HV	tvrdća po Vickersu,
HK	tvrdća po Knoopu,
F [N]	primijenjena sila,
S [mm ²]	površina šuplje piramide nastale u materijalu,
d [mm]	srednja vrijednost dijagonala baze piramide metodom po Vickersu,
	vrijednost dulje dijagonale baze piramide metodom po Knoopu,
α	koeficijent $\alpha = 0,1891$ za Vickersov penetrator,
	koeficijent $\alpha = 1,451$ za Knoopov penetrator,
R^2	koeficijent korelacije,
K [N/mm ^{n}]	konstanta za pojedini materijal (Meyerov model),
n	Meyerov indeks (ili broj),
F_0	konstanta (modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka),
a_1 [N/mm]	koeficijent vezan uz "prividnu" mikrotvrdoću (elastičnost),
a_2 [N/mm ²]	koeficijent vezan uz "stvarnu" mikrotvrdoću (plastičnost).

1. UVOD

Keramički materijali su anorganski materijali sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata koji su povezani ionskim i/ili kovalentnim vezama. U pravilu su oblikovani pri sobnoj temperaturi iz sirove mase te postižu svoja tipična svojstva nakon postupka pečenja, odnosno sinteriranja, pri visokim temperaturama i tlakovima. Najvažniji materijal zbog svoje izuzetno široke primjene iz grupe neoksidne keramike je silicij karbidna keramika (SiC).

Specifična svojstva keramičkih materijala omogućuju njihovu široku primjenu. U izuzetno dobra svojstva ubrajaju se visoka tvrdoća, visoka tlačna i savojna čvrstoća, visoki modul elastičnosti, visoka otpornost na trošenje, mala gustoća, niska toplinska rastezljivost i dobra kemijska postojanost.

Jedno od najčešće određivanih mehaničkih svojstava tehničke keramike je određivanje tvrdoće. Istraživanja su pokazala da primijenjeno opterećenje utječe na tvrdoću kod metanih materijala (polikristali), anorganskog stakla i keramičkih materijala (monokristali i polikristali) i kod polimernih materijala.

U ovom radu ispitan je utjecaj opterećenja na tvrdoću, te su uspoređene metode ispitivanja tvrdoće silicij karbidne keramike. Tvrdoća se određivala pomoću dvije metode i to:

- metoda po Vickersu,
- metoda po Knoopu.

Primijenjena opterećenja u oba slučaja su: 4,9; 9,81; 29,42; 49,03 i 98,07 N.

Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću uporabljena su tri matematička modela:

- Meyerov zakon,
- model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Tehnička keramika

Keramički materijali spadaju među najstarije materijale. Arheološka istraživanja su pokazala da su se prve keramičke figurice pojavile prije 24 000 godina. Razvoj sintetičkih vatrootpornih materijala oko 1550. godine bio je glavni temelj za industrijsku revoluciju i preduvjet za korištenje tehnike taljenja metala i stakla, te za proizvodnju koksa, cementa i keramike. Početkom druge polovice 19. stoljeća, glavni problemi vezani uz električnu izolaciju bili su glavni pokretač industrijskog razvoja i primjene keramike.

Keramički materijali su anorganski i nemetalni. U pravilu su oblikovani pri sobnoj temperaturi iz sirove mase te svoja tipična svojstva postižu nakon postupka pečenja, odnosno sinteriranja pri visokim temperaturama. U anglosaksonskim jezicima pojam „ceramics“ obuhvaća i staklo, emajl, staklokeramiku i anorganska vezivna sredstva (cement, vapno, gips). Keramička industrija u Njemačkoj dijeli keramiku prema veličini zrna na grubu i finu keramiku. Granična veličina zrna iznosi od 0,1 mm do 0,2 mm. Ako su sastavni dijelovi strukture manji od 0,1 mm i nisu vidljivi okom, neovisno o materijalu, govori se o sitnozrnatoj (finoj) keramici. U sitnozrnatu keramiku spadaju tehnička keramika, keramika za kuhinjsko posuđe, ukrasna keramika, keramika za sanitarije, zidne i podne pločice te brusna sredstva na keramičkoj osnovi. U grubozrnatu keramiku spada opeka i drugi konvencionalni vatrostalni materijali. [1]

Proučavanjem sastava, strukture i tehnologija preoblikovanja, žele se unaprijediti neka nepovoljna svojstva klasične keramike – krhkost, nepredvidivost ponašanja u složenim uvjetima opterećenja, osjetljivost na pojavu napuklina, otpornost na toplinski umor i na toplinske šokove.

Usporedo s time proširuje se polje primjene, od uvjeta rada gdje je tehnička keramika ponajprije upotrebljavana - postojanost prema različitim agresivnim medijima i visokim temperaturama i visoka tvrdoća, ka dodatno mehanički ili tribološki opterećenim dijelovima.

Unatoč velikih ulaganja u istraživanja, ostaje još niz ozbiljnih problema koji sprečavaju još širu primjenu za tipične konstrukcijske dijelove. Principi konstruiranja s keramikom bitno su različiti od onih kod metalnih materijala, a još nije potpuno objašnjeno ponašanje pod djelovanjem udarnog i promjenjivog mehaničkog opterećenja, kao npr. kako utrošiti višak unesene energije a da ne dođe do loma. Nadalje, radi izrazitog utjecaja kvalitete polazne sirovine i tehnoloških parametara oblikovanja na konačna svojstva keramičkih izradaka, dolazi do velikih rasipanja vrijednosti svojstava od nominalnih i općenito različite kvalitete sličnih dijelova.

U svim fazama tehnološkog oblikovanja nužna je brižljiva kontrola, a konačne se pogreške u strukturi – poroznost, mikronapukline i sl. teško otkrivaju postojećim metodama ispitivanja. [2]

Tehnička keramika obuhvaća keramičke materijale i proizvode namijenjene za tehničku primjenu. Izuzetno dobra svojstva omogućuju njenu široku primjenu u tehnici. Keramiku je zahvaljujući njenoj visokoj tvrdoći moguće primijeniti za obradu čelika i drugih materijala. Zbog svoje visoke tvrdoće i otpornosti na trošenje postala je gotovo savršen materijal za strojne dijelove i industrijska postrojenja gdje se javlja veliko trenje. Nove vrste keramičkih materijala dimenzijski su postojane na visokim temperaturama, pa je zbog toga njihova primjena u autoindustriji za dijelove motora sve izglednija.

Na svojstva keramičkih materijala utječe kemijski sastav i njihova mikrostruktura. Ciljanim stvaranjem određenih mikrostruktura mogu se dobiti keramički materijali određenih mehaničkih i fizikalnih svojstava.

2.2. Podjela tehničke keramike

Jedna od najosnovijih podjela tehničke keramike je ona po veličini kristalnog zrna i prema toj podjeli keramika se dijeli na:

- grubu keramiku (od 0,1 mm do 0,2 mm),
- finu, odnosno sitnozrnatu keramiku ($< 0,1$ mm).

Nadalje, tehnička keramika može se podijeliti:

- prema namjeni,
- prema kemijskom sastavu.

Podjela tehničke keramike prema namjeni [1]:

- visokokvalitetna keramika,
- konstrukcijska keramika,
- industrijska keramika,
- funkcionalna keramika,
- elektrokeramika,
- rezna keramika,
- biokeramika.

Visokokvalitetna keramika je visokorazvijen, visokokvalitetan materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrsishodna svojstva.

S obzirom da većina tehničke keramike spada u ovu skupinu, naziv visokokvalitetna keramika koristi se kako bi se naglasila razlika u odnosu na tradicionalnu keramiku u koju spadaju posuđe, sanitarna keramika, pločice te raznovrsne građevinske keramike.

Pod nazivom **konstrukcijska keramika** podrazumijeva se keramika koja u nekoj fazi svoje upotrebe mora izdržati nekakva mehanička opterećenja (savojna, tlačna, vlačna). Ovoj skupini pripadaju i **inženjerska i industrijska keramika**.

Funkcionalna keramika je visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste za neku aktivnu funkciju (npr. keramički dijelovi koji iskazuju posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva).

Elektrokeramika je visokokvalitetna koja ima takova specifična svojstva da svoju primjenu nalazi u elektrotehnici i elektronici. Elektrotehnika keramiku koristi zbog izolacijskih i mehaničkih svojstava, a elektronika k tome još i zbog feroelektričnih, poluvodičkih i supravodičkih.

Rezna keramika je visokokvalitetna keramika, koja je zbog svoje otpornosti na trošenje i visoke temperature prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (tokarenje, bušenje, glodanje).

Biokeramika je visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u medicini, tj. u ljudskom organizmu (za nadomjeske, izradu i popravak tvrdog tkiva, kostiju, zubi itd.).

Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu:

- silikatna keramika,
- oksidna keramika,
- neoksidna keramika.

Silikatna keramika je najstarija vrsta keramike i u ovu skupinu spada veliki udio finih keramičkih proizvoda. Glavne sirovine ovih višefaznih materijala su glina i kaolin, glinenci i talk kao nosioci silicija. Osim toga upotrebljavaju se i dodatne komponente kao što su glinica i cirkonij koji služe za dobivanje posebnih svojstava materijala, kao što je npr. velika čvrstoća. Sinteriranjem se dobiva višefazni izradak koji sadrži kristalnu fazu i visok udio staklene faze (>20 %) čiji je glavni sastojak silicijev oksid. Silikatna keramika je bitno jeftinija i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike zbog relativno niskih temperatura sinteriranja, dobre kontrole procesa i velike dostupnosti prirodne sirovine. Za proizvodnju oksidne i neoksidne keramike nužni su skupi sintetički prašci i visoke temperature sinteriranja. [1]

Silikatna keramika se primjenjuje u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, procesnoj tehnici, u tehnici visokog i niskog napona (izolatori, osigurači, katalizatori i kućišta) kao i u izradi elektroinstalacija i vatrostalnih proizvoda.

Oksidna keramika podrazumijeva materijale koji se uglavnom sastoje od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih oksida (>90 %). Sirovine koje se koriste za dobivanje oksidne keramike uglavnom su dobivene sintetičkim putem i imaju visok stupanj čistoće. Ovi materijali imaju izuzetno nizak ili nikakav udio staklene faze. Pri visokim temperaturama sinteriranja ove vrste keramike nastaje vrlo ujednačena mikrostruktura. Zahvaljujući ujednačenoj mikrostrukтури oksidna keramika ima izuzetno dobra svojstva. [1]

Primjeri jednokomponentnih sustava oksidne keramike su aluminij oksid (Al_2O_3), magnezij oksid (MgO), cirkonij oksid (ZrO_2), titan oksid (TiO_2).

Osim jednokomponentnih keramičkih materijala postoje i višekomponentni keramički materijali. Primjeri višekomponentnih sustava oksidne keramike su:

- miješana oksidna keramika,
- aluminijev titanat,
- olovni cirkonij-titanat (piezokeramika),
- kompozitna keramika,
- aluminijev oksid ojačan cirkonijskim oksidom.

U neoksidnu keramiku pripadaju materijali na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija (ovdje se ne ubrajaju ugljični proizvodi od amorfnog grafita).

Neoksidna keramika u pravilu ima velik udio kovalentnih veza u karbidnim i nitridnim kristalnim strukturama i upravo te kovalentne veze omogućuju primjenu pri visokim temperaturama, osiguravaju velik modul elastičnosti, veliku čvrstoću i otpornost na puzanje te tvrdoću i stoga dobru otpornost na trošenje i koroziju. [1]

Proces dobivanja neoksidne keramike od sirovine do gotovog proizvoda je puno skuplji nego kod oksidne keramike jer se sirovina mora vrlo fino usitniti a sam proces sinteriranja se mora provoditi u atmosferi bez prisutnosti kisika (vakuum ili inertni plin) a temperature koje su potrebne za sinteriranje dosežu i $2000\text{ }^\circ\text{C}$.

Najvažniji predstavnici neoksidne keramike jesu:

- silicijev karbid (SiC),
- silicijev nitrid (Si_3N_4),
- aluminijev nitrid (AlN),
- borov karbid (B_4C).

2.3. Silicij karbidna keramika (SiC)

Najvažniji predstavnici karbidne keramike su materijali na temelju silicijeva karbida. Silicijev karbid (SiC) pripada skupini neoksidne keramike i njezin je najvažniji predstavnik s obzirom na vrlo široku primjenu.

Najvažnija svojstva silicijeva karbida jesu:

- visoka do vrlo visoka čvrstoća,
- korozijska postojanost na izuzetno visokim temperaturama,
- izvanredna mehanička svojstva pri visokim temperaturama,
- otpornost na oksidaciju u području visokih temperatura,
- vrlo dobra otpornost na promjene temperature,
- mala toplinska rastezljivost,
- vrlo velika toplinska vodljivost,
- velika otpornost na trošenje,
- vrlo velika tvrdoća,
- poluvodička svojstva.

Prema navedenim svojstvima, silicij karbidna keramika primjenjuje se u slijedećim područjima:

- strojogradnji i izgradnji postrojenja za dijelove otporne na trošenje,
- za gradnju pumpi, armatura i strojeva za papir,
- u gradnji motora i turbina,
- za visokotemperaturnu primjenu poput dijelova u tehnici izgaranja i gradnje peći.

Prema vrsti proizvodnog postupka SiC keramike razlikujemo keramike s vlastitim ili stranim vezama i keramike s otvorenom poroznošću ili guste keramike.

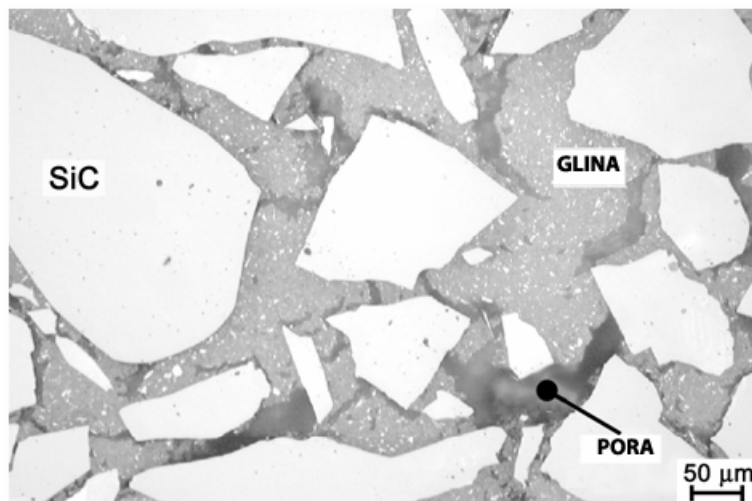
SiC s otvorenom poroznošću:

- silicijev karbid povezan silikatima,
- rekristalizirani silicijev karbid (RSIC),
- silicijev karbid povezan nitridom ili oksinitridom (NSIC).

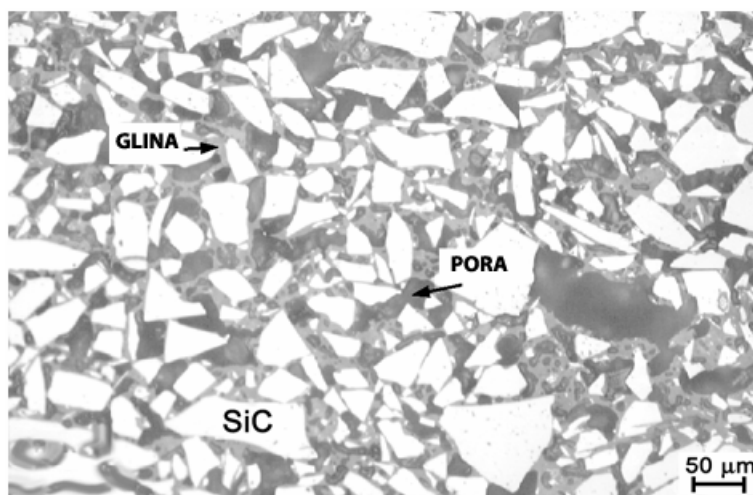
Gusti SiC:

- reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem (SISIC),
- sinterirani silicijev karbid (SSIC),
- vruće (izostatički) prešan silicijev karbid (HPSIC),
- silicijev karbid sinteriran u prisustvu tekuće faze (LPSIC).

Silicijev karbid povezan silikatima proizvodi se od krupnih i srednje velikih SiC zrna koje se peku u atmosferi zraka s 5 % do 15 % alumino-silikatne vezivne matrice. Udio SiC daje ovoj keramici vrlo dobru otpornost na promjene temperature što je karakteristično za SiC. Čvrstoća, otpornost na koroziju i ponajprije svojstva na visokim temperaturama određena su silikatnom vezivnom matricom te su zbog toga ta svojstva slabija nego kod neoksidno povezanih SiC keramika. Pri vrlo visokim temperaturama silikatna vezivna matrica počinje mekšati, te pod opterećenjem dolazi do deformiranja materijala. Prednost ove vrste keramike su značajno manji troškovi proizvodnje. Tipičan primjer primjene ovog materijala su kalupi u proizvodnji porculanskih tanjura.



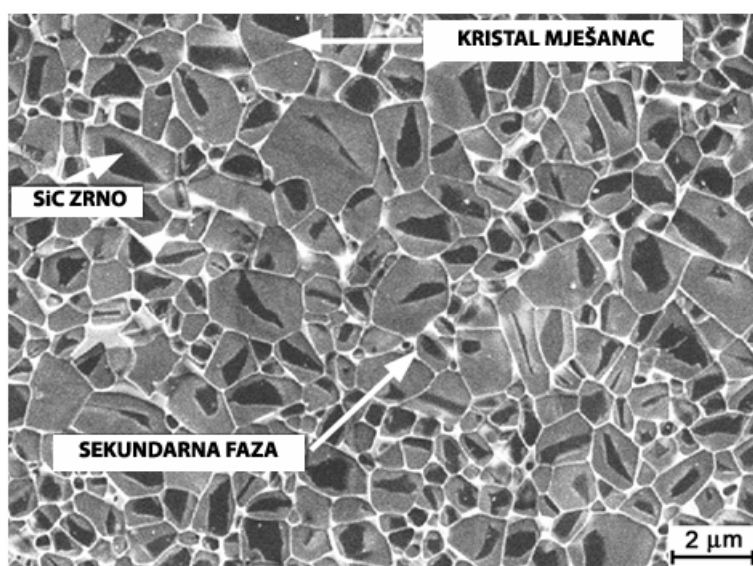
Slika 1 Mikrostruktura gruboznatog silicijeva karbida povezanog silikatima [1]



Slika 2 Mikrostruktura sitnozrnatog silicijeva karbida povezanog silikatima [1]

Silicijev karbid sinteriran u prisustvu tekuće faze (LPSIC) je neporozni materijal koji sadrži SiC i oksinitridnu SiC miješanu fazu, kao i sekundarnu oksidnu fazu. Materijal se proizvodi od praha silicijeva karbida i različitih mješavina oksidnih keramičkih prahova na temelju aluminijskog oksida. Dijelovi se kompaktiraju postupkom sinteriranja pod visokim tlakom (20-30 MPa) i temperaturi višoj od 2000°C.

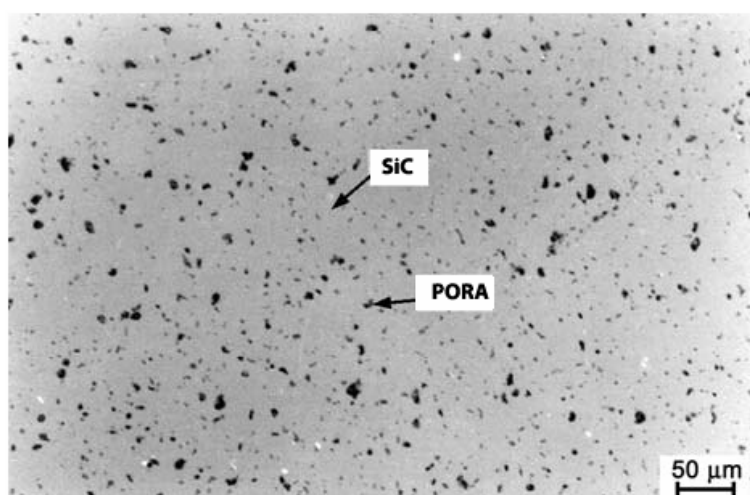
Materijal se odlikuje vrlo visokom čvrstoćom i visokom lomnom žilavošću. To se može pripisati sitnozrnatost matrici s veličinom zrna <2 μm kao i činjenici da je materijal gotovo neporozan. Prema mehaničkim svojstvima LPSIC se nalazi između SSIC i visokočvrstog Si₃N₄. [1]



Slika 3 Mikrostruktura silicijeva karbida sinteriranog u prisustvu tekuće faze [1]

Silicijev karbid sinteriran bez tlaka (SSIC) proizvodi se od fino mljevenog skupog SiC praha. Prah se miješa s različitim sinter-aditivima a samo sinteriranje se provodi pri temperaturama od 2000 do 2200 °C u atmosferi zaštitnog plina. Varijante ovisno o veličini zrna mogu biti sitnozrnate (<5 µm) i grubozrnate s veličinom zrna do 1,5 mm. Jedno od značajnih svojstava SSIC je da ima visoku čvrstoću koja ostaje konstantna i pri vrlo visokim temperaturama (oko 1600 °C). Uz to ovi materijali pokazuju korozijsku otpornost na kisele i bazične medije i pri visokim temperaturama, veliku otpornost na promjene temperature, veliku toplinsku vodljivost, veliku otpornost na trošenje i tvrdoću blisku dijamantu.

Prema svim ovim svojstvima SSIC se primjenjuje za klizne brtvene prstene u pumpama za lužine, sapnice plamenika izloženih visokim temperaturama kao i za pomoćne elemente u procesu pečenja pri vrlo visokim temperaturama.



Slika 4 Mikrostruktura SSIC [1]



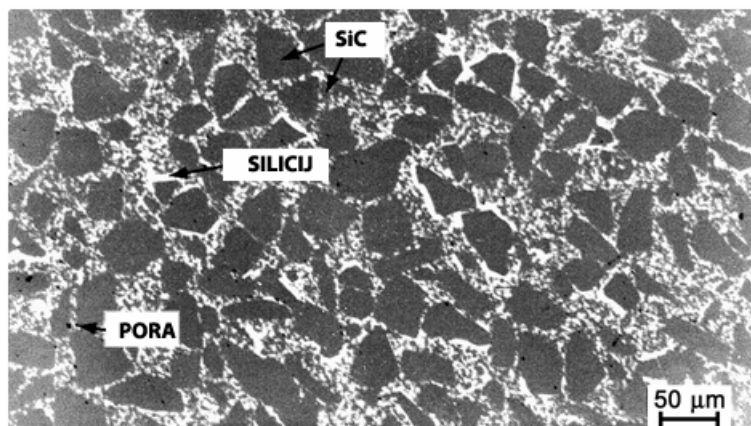
Slika 5 Mikrostruktura grubozrnatog SSiC [1]

Vruće prešan silicijev karbid (HPSiC) i vruće izostatički prešan silicijev karbid (HIPSIC) u usporedbi sa SSiC sinteriranom bez tlaka pokazuju bolja mehanička svojstva. HPSiC i HIPSIC zbog dodatnog djelovanja tlaka do oko 200 MPa tijekom procesa sinteriranja su gotovo bez poroznosti. Ovim tehnikom prešanja izrada je ograničena na dijelove relativno jednostavne geometrije, manjih dimenzija i upravo zbog toga se HPSiC i HIPSIC primjenjuju u područjima gdje su zahtjevi izuzetno veliki. [1]

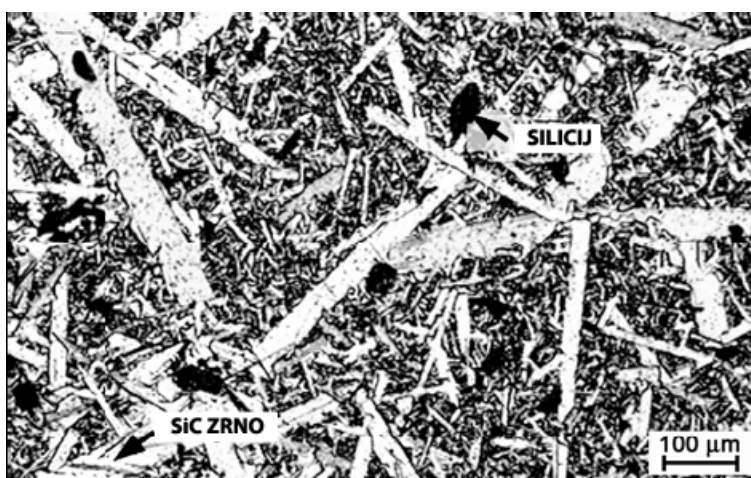
Reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem (SISiC) sastoji se od oko 85 % do 94 % SiC i od 15 % do 6 % metalnog silicija (Si). SISiC praktični nema zaostale poroznosti a to se postiže tako da se u izradak od silicijeva karbida i ugljika infiltrira metalni silicij. Reakcijom između tekućeg, odnosno plinovitog silicija i ugljika nastaje SiC matrica a zaostale pore se popunjavaju metalnim silicijem. Prednost ovog postupka siliciranja je da ne dolazi do skupljanja i na taj način se mogu proizvoditi izuzetno veliki dijelovi preciznih dimenzija.

Područje primjene SISiC je zbog tališta metalnog silicija ograničeno na 1380 °C. Do te granice SSiC ima vrlo visoku čvrstoću, otpornost na koroziju i trošenje te iznimnu otpornost na promjene temperature.

SISiC se koristi za izradu visokooterećenih pomoćnih dijelova u toplinskoj obradi (grede, valjci, potpornji, itd.) i za različite dijelove plamenika za direktno ili indirektno izgaranje (plamene cijevi, rekuperatori, cijevi za zračenje).

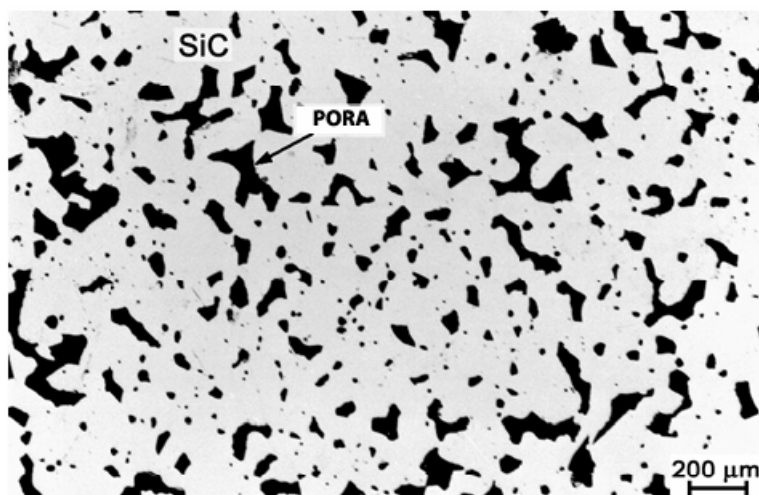


Slika 6 Mikrostruktura SISIC [1]



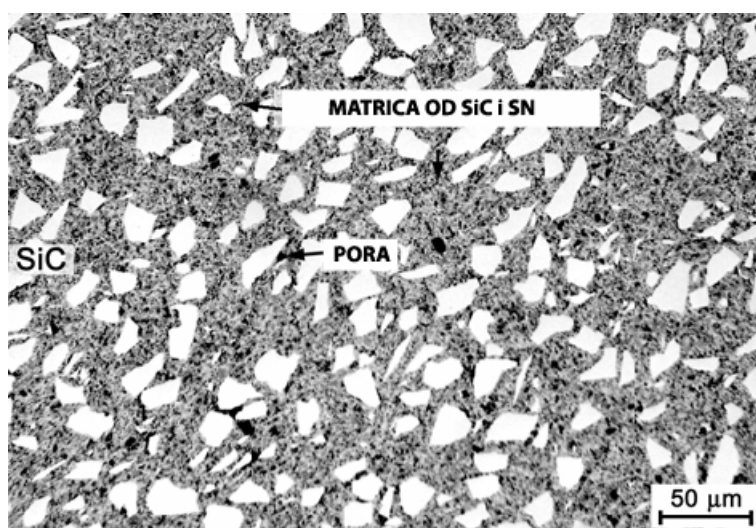
Slika 7 Grubozrnati SISIC [1]

Rekristalizirani silicijev karbid (RSIC) je čisti SiC materijal s otvorenom poroznošću od oko 11 % do 15 %. RSIC keramika peče se pri temperaturama od 2300 do 2500 °C pri čemu dolazi do pretvorbe smjese sitnijih i krupnijih SiC zrna u kompaktnu SiC matricu bez pojave skupljanja. RSIC zbog otvorene poroznosti ima manju čvrstoću od guste neporozne SiC keramike te nije trajnije otporan na koroziju. Primjenjuje se za izradu visokooterećenih pomoćnih nosivih elemenata u postupku pečenja (grede, valjci, ploče, itd.). Maksimalna temperatura primjene je do 1650 °C.



Slika 8 Mikrostruktura RSIC [1]

Silicijev karbid povezan nitridom (NSIC) je kao i RSIC materijal s otvorenom poroznošću od 10 do 15 %. NSIC se proizvodi bez skupljanja jer se oblikovani izradci od SiC zrna i silicijeva metalnog praha nitiraju u dušičnoj atmosferi pri temperaturi od 1400 °C. Pri tome se početni metalni silicijev prah pretvara u Si_3N_4 i stvara vezivnu matricu za SiC zrna. Nakon toga se materijal izlaže u oksidirajućoj atmosferi iznad 1200 °C i to uzrokuje nastajanje tanke zaštitne oksidne prevlake u obliku staklenog sloja. NSIC materijali u odnosu na RSIC imaju oko 100 % veću savojnu čvrstoću te bolju otpornost na oksidaciju te se primjenjuje za izradu visokopterećenih dijelova u postupku pečenja pri visokim temperaturama do 1500°C.



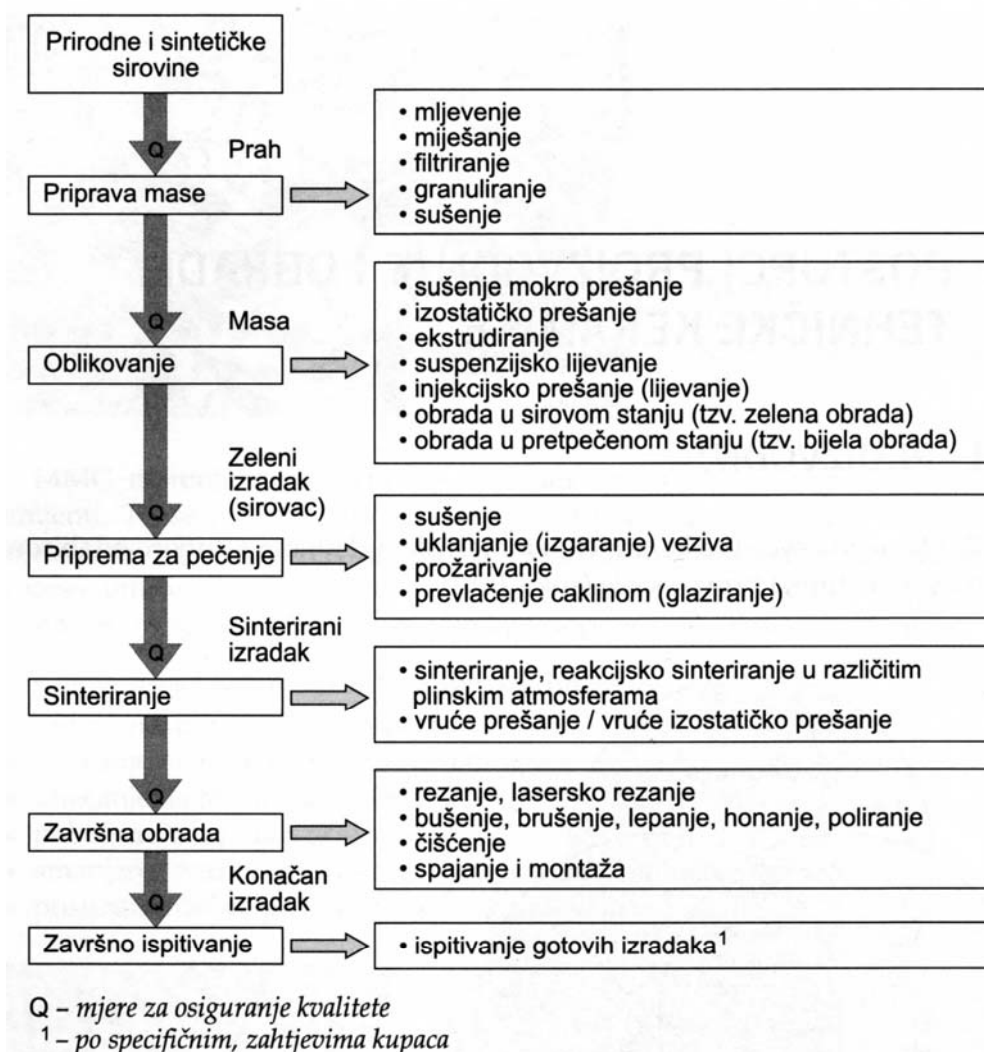
Slika 9 Mikrostruktura NSIC [1]

2.4. Postupci proizvodnje i obrade tehničke keramike

Odabirom sirovine i postupka proizvodnje može se bitno utjecati na temeljna svojstva dobivenih keramičkih materijala.

Postupak proizvodnje keramike [1]:

- priprava mase,
- oblikovanje,
- priprema za pečenje,
- sinteriranje,
- završna obrada,
- završno ispitivanje.



Slika 10 Postupak proizvodnje keramike [1]

2.4.1. Sirovine i aditivi

Sirovine i aditivi odabiru se prema zahtjevima proizvodnje imajući na umu i troškovnu isplativost određenog postupka. Odabir sirovine i aditiva ima vrlo velik utjecaj na izgled površine dobivenog materijala, a isto tako i na svojstva. Aditivi koji se koriste:

- pomoćna sredstva za sinteriranje,
- sredstva za tečenje,
- sredstva za plastificiranje,
- sredstva za ojačanje (očvršćivanje).

2.4.2. Priprava mase

Pri proizvodnji keramike može se koristiti već pripremljena masa za oblikovanje ili se masa priprema iz sirovine i aditiva.

Za različite postupke oblikovanja mogu se pripremiti specifične završne mase:

- u obliku suspenzije za lijevanje,
- u obliku praha za prešanje,
- u obliku keramičkog „tijesta“ (oblikovljive mase) za ekstrudiranje.

2.4.3. Oblikovanje

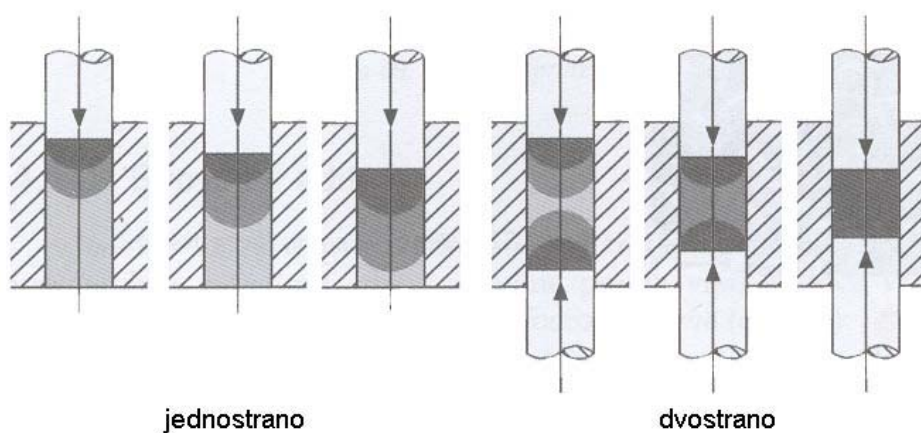
Oblikovanje obuhvaća postupke kojima se iz praškastih materijala, odnosno završnih masa dobivaju definirani oblici koji imaju dovoljnu čvrstoću za daljnje rukovanje. Izbor postupka oblikovanja ovisi o geometriji i veličini proizvoda, kao i o zahtjevima koji se pred njega postavljaju.

Postupci oblikovanja mogu se podijeliti u nekoliko osnovnih skupina:

- prešanje:
 - suho,
 - izostatičko
 - mokro/vlažno.
- plastično oblikovanje:
 - ekstrudiranje,
 - injekcijsko prešanje.
- lijevanje:
 - lijevanje suspenzije,
 - lijevanje folija.
- ostali:
 - štrcanje u plamenu,
 - štrcanje u plazmi.

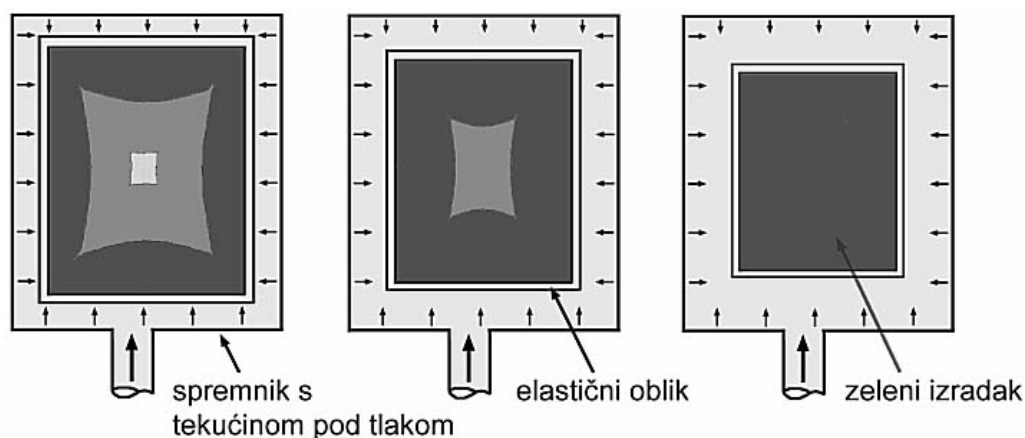
2.4.3.1. Prešanje

Suho prešanje koristi se za izradu masovnih artikala točnih dimenzija. Pri tome se dobro sipljiv granulat zgušnjuje u čeličnoj matrici koja ima oblik izratka. Na slici 11 je prikazano jednostrano i dvostrano suho prešanje. Dvostrano prešanje je povoljnije jer je područje zgušnjavanja jednoličnije raspoređeno.



Slika 11 Jednoosno suho prešanje, jednostrano i dvostrano [1]

Izostatičko prešanje koristi se za izradu ravnomjerno isprešanih sirovaca koji su pogodni za daljnju preradu u sirovom stanju. Ovo oblikovanje koristi se za izradu zahtjevnih prototipova i maloserijskih proizvoda.



Slika 12 Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [1]

Mokro/vlažno prešanje koristi se za izradu izradaka s kompliciranom geometrijom, npr. s navojima, bočnim rupama, utorima i sl. Mase koje se koriste za oblikovanje imaju vlažnost od 10 do 15 %. Takve mase postaju tekuće pod utjecajem jednoosnih tlačnih naprezanja te se postiže ravnomjerno zgušnjavanje.

2.4.3.2. Plastično oblikovanje

Ekstrudiranje je oblikovanje gdje se homogena masa protiskuje kroz odgovarajuće matrice tako da se mogu dobiti beskonačni cjevasti oblici. Važna je optimalna zgusnutost mase.

Injekcijsko prešanje koristi se izradu kompliciranih dijelova u masovnoj proizvodnji. Nedostatak ovog načina oblikovanja su veliki troškovi alata i skupa veziva.

2.4.3.3. Lijevanje

Lijevanje suspenzije je jednostavna metoda za proizvodnju prototipova i geometrijski kompliciranih dijelova kao i relativno velikih izradaka. Ovim postupkom

moguće je realizirati tanke stijenke i puna tijela. Pri lijevanju keramičke mase stabilna se suspenzija ulijeva u porozne upijajuće gipsane oblike koji iz mase izvlače vlagu.

Lijevanje folija je postupak kojim se keramičke suspenzijske mase s različitim dodacima lijevaju na čelične beskonačne trake.

2.4.4. Priprema za pečenje (sinteriranje)

Nakon praoblikovanja, proizvedeni sirovci, osim keramičkog praha sadrže vlagu i aditive za tečenje, plastificiranje, vezanje kao i ostale pomoćne tvari. Svi sastojci koji bi pri visokim temperaturama mogli izgorjeti ili ishlapiti moraju se ukloniti iz sirovca prije sinteriranja. Uklanjanje vode iz sirovca izvodi se u više faza.

Prva faza u ovom postupku je **sušenje**. Uklanjanjem vode čestice se međusobno približavaju, te dolazi do smanjivanja volumena, što se još naziva skupljanje zbog sušenja. Ako se sušenje ne provodi oprezno, zbog prebrzog sušenja može doći do deformacija ili pojave pukotina.

Nakon sušenja slijedi faza **uklanjanja veziva**, gdje je potrebno pažljivo prilagoditi parametre kao što su temperatura, tlak, atmosfera i vrijeme u svrhu uklanjanja preostalih sredstava za plastificiranje i očvršćivanje.

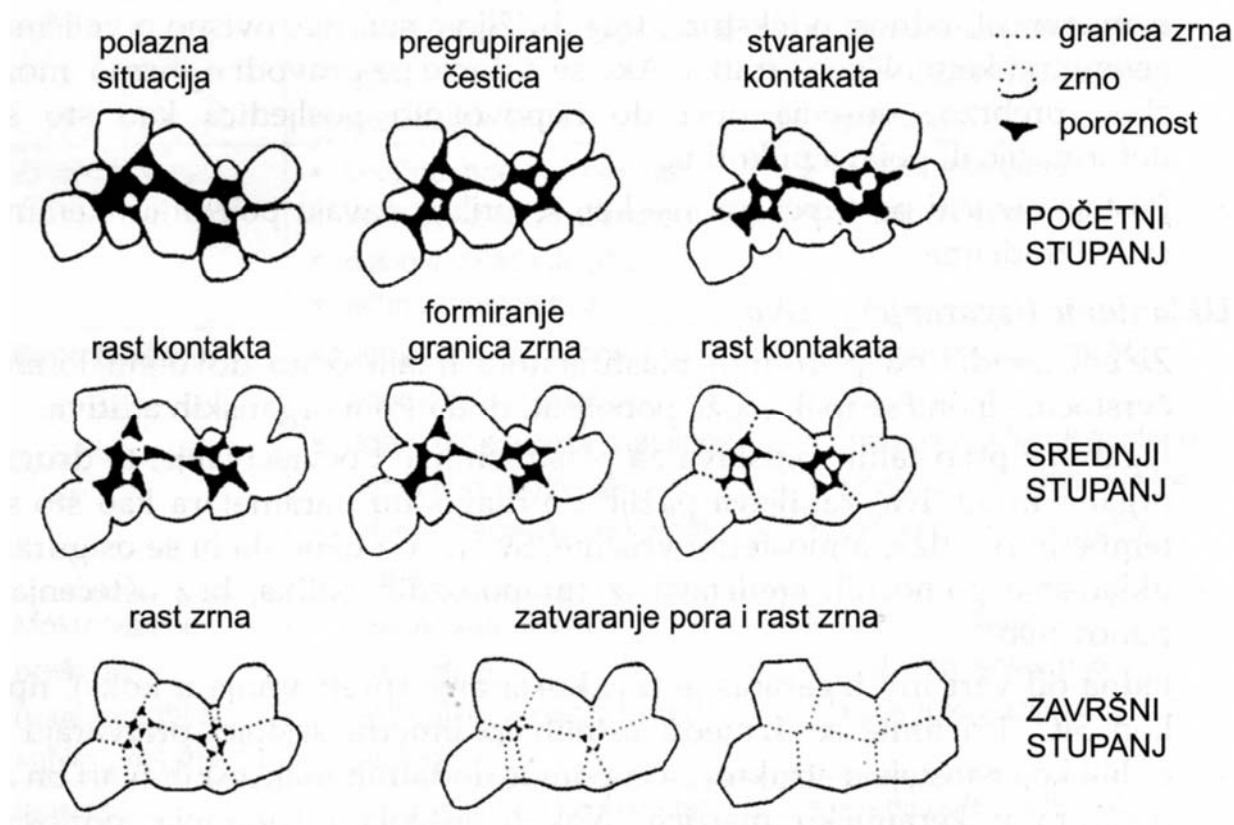
Kako bi olakšali strojnu obradu i smanjili rizike pri rukovanju izradci se podvrgavaju procesu **prožarivanja** (predpečenja). Prožarivanje se odvija uz malu brzinu skupljanja čime se povećava čvrstoća.

2.4.5. Sinteriranje

U početnom sirovom izratku vladaju slabe veze među česticama. Keramička veza, a time i veća čvrstoća, postiže se pečenjem pri visokim temperaturama (sinteriranjem). Visoke temperature omogućuju sinteriranje i tek tada nastaju keramički materijali.



Slika 13 Tijek proizvodnje od praha do sinteriranog sirovca (proces sinteriranja) [3]



Slika 14 Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [1]

Procesi koji se odvijaju pri sinteriranju keramičkih izradaka su vrlo kompleksni i odvijaju se različitim brzinama, ovisno o čistoći sirovina, gustoći i atmosferi.

U procesu sinteriranja dolazi do očvršnuća i zgušnjavanja proizvoda što se očituje i u smanjenju poroznosti. I u ovom procesu dolazi do skupljanja materijala koje se još naziva skupljanje zbog pečenja. Kao i kod sušenja, potrebno je točno odrediti odgovarajuću atmosferu i vrijeme sinteriranja.

Procesom sinteriranja povećava se gustoća, čvrstoća i tvrdoća keramičkih materijala.

2.5. Svojstva tehničke keramike

Zbog specifičnih svojstava keramičkih materijala u odnosu na ostale tehničke materijale keramički proizvodi imaju široku primjenu. Dobra svojstva su:

- visoka tvrdoća,
- visoka čvrstoća,
- visoka radna temperatura,
- stabilnost oblika (specifična krutost),
- korozijska postojanost i otpornost na kemijske utjecaje,
- otpornost na atmosferske utjecaje,
- otpornost na trošenje,
- vrlo dobra električna izolacijska svojstva,
- dielektrična i feroelektrična svojstva,
- mala gustoća,
- mala ili velika toplinska vodljivost,
- otpornost na puzanje.

Nedostaci tehničke keramike su:

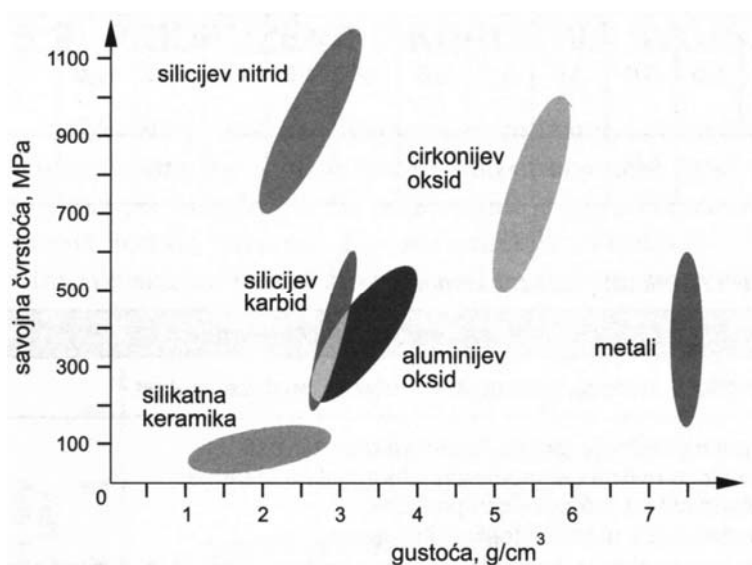
- mala žilavost,
- niska otpornost toplinskom umoru (šoku),
- niska vlačna čvrstoća,
- velika rasipanja vrijednosti svojstava,
- visoki troškovi sirovina i postupaka oblikovanja.

Prema metalnim materijalima, tehnička keramika posjeduje sljedeća svojstva [9]:

- viša tvrdoća, posebno na povišenim i visokim temperaturama,
- viša tlačna i savojna čvrstoća, posebno na povišenim i visokim temperaturama
- otpornost puzanju,
- viši modul elastičnosti – krutost,
- niža toplinska i električna provodnost – bolja izolacijska svojstva,
- visoka otpornost trošenju,
- visoka kemijska postojanost prema različitim medijima,
- niža toplinska rastezljivost,
- dugoročnija, sigurna opskrba sirovinama.

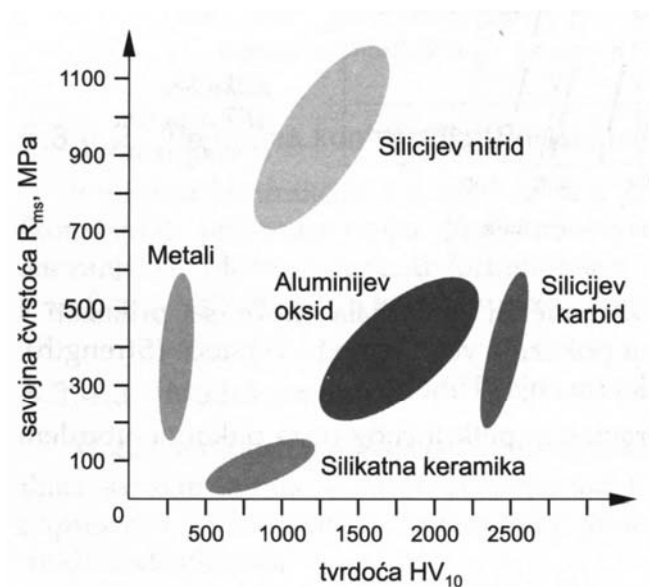
Na slikama 15-17 prikazani su orijentacijski položaji nekoliko vrsta keramike u odnosu na metale. Prikazana su neka tehnički bitna svojstva: savojna čvrstoća, gustoća, tvrdoća, toplinska rastezljivost.

Gustoća iznosi 20 do 70 % gustoće čelika, što znači da postoje velike mogućnosti za smanjenje mase pokretnih dijelova u strojarstvu već općenito i u zrakoplovnoj industriji, brodogradnji i sl. Orijentacijska područja savojne čvrstoće i gustoće odabranih vrsta keramika i metala prikazana su na slici 15.



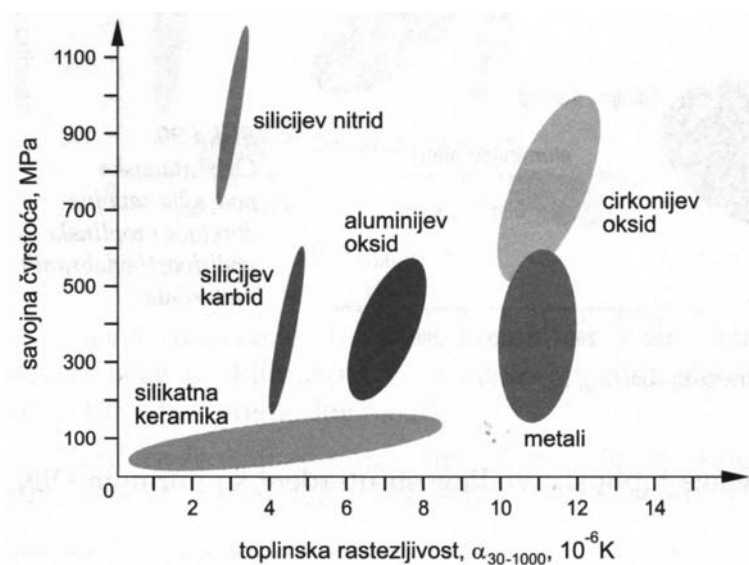
Slika 15 Orijentacijska područja savojne čvrstoće i gustoće [1]

Tvrdoća ukazuje na otpornost prema deformiranju, i tim je veća što je veći modul elastičnosti. Viša tvrdoća tehničke keramike vodi k boljoj otpornosti na trošenje. Na slici 16 prikazana su područja vrijednosti tvrdoća i savojne čvrstoće odabranih vrsta keramika i metala.



Slika 16 Područja vrijednosti tvrdoće i savojne čvrstoće [1]

Na slici 17 prikazana su orijentacijska područja savojne čvrstoće i toplinske rastezljivosti za odabrane vrste keramika i metala. Toplinska rastezljivost tehničke keramike je, osim kod cirkonijeva oksida (ZrO_2), forsterita ($MgSiO_4$) i MgO , manja nego kod čelika i sivog lijeva.



Slika 17 Orijentacijska područja savojne čvrstoće i toplinske rastezljivosti [1]

Tablica 1. Usporedba tvrdoće, lomne žilavosti i gustoće pojedinih vrsta keramike [10]

Vrsta keramike	Tvrdoća, HK	Lomna žilavost, $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Gustoća, g/cm^3
Aluminij oksidna Al_2O_3 , 85%	960	3 – 4	3,41
Aluminij oksidna Al_2O_3 , 90%	1058	3 – 4	3,6
Aluminij oksidna Al_2O_3 , 94%	1175	3 – 4	3,7
Aluminij oksidna Al_2O_3 , 96%	1088	3 – 4	3,72
Aluminij oksidna Al_2O_3 , 99,5%	1440	3 – 4	3,89
Aluminij oksidna Al_2O_3 , 99,9%	1551	3 – 4	3,96
Silicij karbidna SiC, sinterirana	2800	4	3,1
Silicij karbidna SiC, reakcijski povezana	2500	3 – 4	3,1
Silicij nitridna Si_3N_4 , vruće prešana	1500	6	3,31
Bor karbidna B_4C	3000	3 – 4	2,5
Cirkonij oksidna ZrO_2	1200	11	5,75

2.6. Keramografija

Keramografija je područje znanosti o keramici unutar kojeg se proučava struktura keramike, te razvoj i primjena tehnika i postupaka izrade uzoraka za analizu. Cilj je dobivanje boljeg uvida u strukturu i svojstva.

Pojam keramografija obuhvaća analizu mikrostrukture keramike reda veličine približno od 0,1 do 100 μm . Vrijednost od približno 100 μm je granica razlučivanja ljudskim okom bez pomagala. Područje strukture veće od 100 μm zove se makrostruktura. Neke keramike imaju zrna i pore koje su vidljive golim okom. Keramografija je dio širokog područja materijalografije koja uključuje sve mikroskopske tehnike analize materijala (optički mikroskop ili pretražni elektronski mikroskop).

Mikrostruktura keramike obuhvaća [9]:

- kristalna zrna,
- granice zrna,
- sekundarne faze,
- pore,
- mikropukotine.

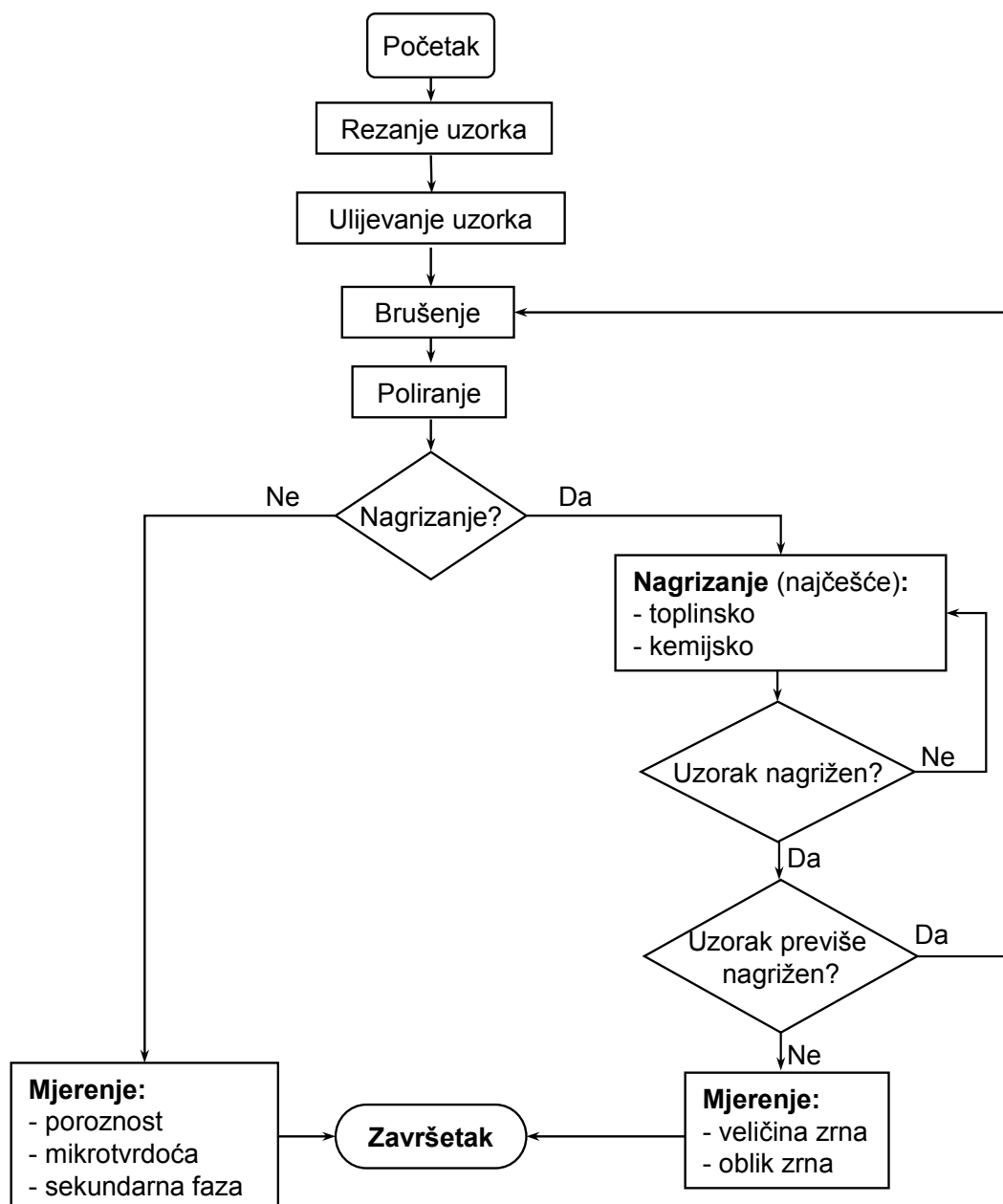
Kvalitetna priprema uzorka je osnovni uvjet da bi analiza strukture keramike bila uspješna. Postupci izrade uzorka mogu se svrstati u dvije osnovne grupe:

- uzimanje uzorka,
- priprava uzorka.

Tehnike koje su uključene u pripravu uzorka za keramografiju jesu [9]:

- rezanje uzorka,
- ulijevanje uzorka u polimerni materijal,
- brušenje,
- poliranje,
- nagrivanje.

Na slici 18 prikazan je dijagram tijeka priprave uzorka za keramografiju.



Slika 18 Dijagram tijeka pripreve uzorka za keramografiju [9]

2.7. Određivanje tvrdoće

Tvrdoća je mehaničko svojstvo materijala koje se definira kao otpor prodiranju drugog znatno tvrdjeg tijela. Riječ je o složenom svojstvu koje je vezano uz čvrstoću i postojanost na trošenje, pa se viša tvrdoća obično veže uz veću čvrstoću, jer su obje posljedice građe materijala. Tvrdoća se također definira kao otpornost materijala na lokaliziranu deformaciju, što uz utiskivanje uključuje i grebanje, rezanje i čak savijanje. Kod metala, keramike i većine polimera riječ je o plastičnoj deformaciji površine, dok se za elastomere i neke druge vrste polimera tvrdoća definira kao otpor

elastičnoj deformaciji površine. Nepostojanje temeljne definicije ukazuje da tvrdoća nije jednoznačno definirana fizikalna veličina, već izvedeno svojstvo koje ovisi o čvrstoći, modulu elastičnosti i drugim faktorima. Mjerenje tvrdoće u širokoj je primjeni jednostavno stoga što je to vrlo jednostavan način karakteriziranja materijala i gotovih proizvoda koji daje bitnu informaciju o njihovim primjenskim svojstvima, i to većinom bez razaranja. [8]

Ispitivanje tvrdoće vjerojatno je najčešće uporabljeno ispitivanje nekoga mehaničkog svojstva. Unatoč tome što mehanička svojstva utvrđena ispitivanjem tvrdoće nisu fizikalno jednoznačno definirane veličine, tvrdoća je u korelaciji s nekim drugim mehaničkim svojstvima. To se prije svega odnosi na vlačnu čvrstoću, na otpornost na abrazijsko trošenje itd. Ispitivanje tvrdoće tek neznatno oštećuje površinu ispitivanoga predmeta, pa se ujedno općenito može svrstati među nerazorna ispitivanja. Za samo ispitivanje ne treba izraditi posebnu epruvetu, nego samo odgovarajuće pripremiti plohe uzorka ili strojnog dijela.

Postoje tri opća tipa mjerenja tvrdoće, ovisno o načinu na koji se test izvodi:

- tvrdoća na utiskivanje,
- tvrdoća (otpornost) na grebanje,
- tvrdoća na odbijanje (dinamička tvrdoća).

Najčešće se pod tvrdoćom podrazumijeva tvrdoća na utiskivanje.

Danas se najčešće primjenjuju metode za mjerenje tvrdoće po Vickersu, Knoopu, Berkovichu, Brinellu i Rockwellu, a djelovanje sile je statičko. Kod nekih drugih rjeđe primjenjivijih postupaka mjerenja tvrdoće djelovanje sile je dinamičko (Baumann, Poldi, Shore). Osnovni princip mjerenja tvrdoće kod većine metoda je mjerenje veličine ili dubine otiska što ga penetrator, opterećen nekom silom, načini u ispitivanom materijalu. Te su metode pogodne za ispitivanje tvrdoće metalnih materijala kod kojih je moguća plastična deformacija. Penetratori ili indentori oblika su kuglice, stošca ili piramide, a izrađeni su od tvrdih materijala (kaljeni čelik, tvrdi metal ili dijamant). Kod materijala koji imaju vrlo malu ili nikakvu mogućnost plastične deformacije razvili su se postupci mjerenja tvrdoće, pri čemu se deformacija materijala mjeri u trenutku djelovanja sile.

Najčešće primijenjivane metode za mjerenje tvrdoće keramičkih materijala su metode po Vickersu i Knoopu. Oko 60 % objavljenih radova na području tvrdoće keramičkih materijala odnosi se na Vickersovu tvrdoću, a oko 35 % radova sadrži tvrdoće izmjerene Knoopovom metodom.

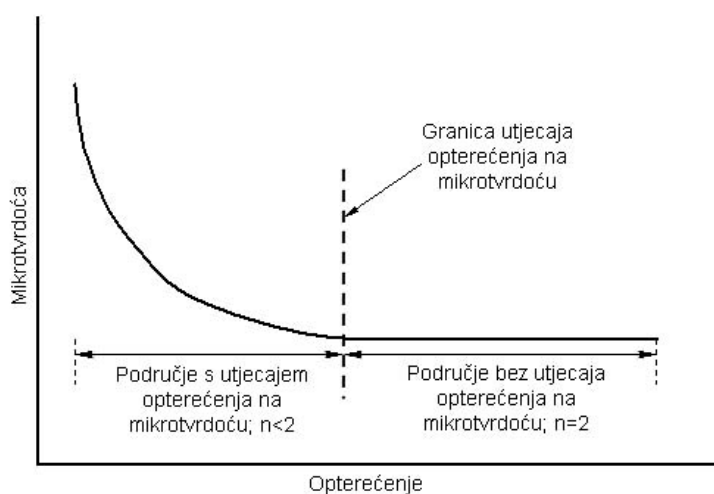
Postoji nekoliko razina određivanja tvrdoće kad se govori o određivanju tvrdoće metodom po Vickersu [13]:

- za $F \geq 49,03 \text{ N}$ – makrotvrdoća,
- za $1,961 \leq F < 49,03 \text{ N}$ – semitvrdoća,
- za $0,09807 \leq F < 1,961 \text{ N}$ – mikrotvrdoća.

Brojna istraživanja pokazuju da tvrdoća ovisi o opterećenju. Kod većine materijala tvrdoća se smanjuje povećanjem opterećenja (normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću), odnosno ISE (indentation size effect), dok kod nekih materijala tvrdoća raste s opterećenjem (obrnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću) [5,15].

Na slici 19 shematski je prikazan utjecaj opterećenja na tvrdoću. Vidljivo je da kod malih vrijednosti opterećenja svaka promjena opterećenja ima za posljedicu veliku promjenu tvrdoće, dok pri visokim vrijednostima opterećenja tvrdoća ima konstantnu vrijednost (područje bez utjecaja opterećenja na tvrdoću). Granica koja dijeli ova dva područja naziva se granicom utjecaja opterećenja na tvrdoću.

Prema literaturnim podacima tvrdoća koja ne ovisi o opterećenju uzima se kao „stvarna“ tvrdoća. Ovakav utjecaj opterećenja na tvrdoću primijećen je ne samo kod keramike nego i kod metala, anorganskih stakala i polimernih materijala.



Slika 19 Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću [16]

Provedeno je mnogo istraživanja da bi se objasnio utjecaj opterećenja na tvrdoću i u literaturi postoji više mogućih objašnjenja. Najuobičajenija objašnjenja odnose se na nastanak pogrešaka nastalih zbog ograničenja rezolucije objektiva leće i osjetljivosti mjerne ćelije, zatim zbog elastičnog povrata otiska nakon rasterećenja, otvrdnuća prilikom utiskivanja, gibanja površinskih dislokacija, pojave zaostalih naprezanja na površini uzorka nastalih uslijed brušenja i poliranja površine prije mjerenja tvrdoće i sl. [6, 17]

Postoji nekoliko matematičkih modela koji se koriste u svrhu kvantitativnog određivanja ovisnosti primijenjenog opterećenja i veličine otiska nakon rasterećenja [4, 5, 14, 17, 18]:

- Meyerov zakon,
- model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka.

Meyerov zakon je empirički model koji opisuje povezanost između primijenjene sile F i veličine baze otiska d kojeg ostavi Vickersova piramida utiskivanjem u materijal. Vrijednosti Meyerovog indeksa n kreću se u rasponu od 1,5 do 2,0. Ako je Meyerov indeks $n < 2$ tada tvrdoća ovisi o primijenjenom opterećenju a ako je $n = 2$ onda primijenjeno opterećenje nema utjecaja na izmjerenu tvrdoću. [4]

$$F = K \cdot d^n \quad (1)$$

gdje je:

F [N] – primijenjena sila,

K [N/mm ^{n}] – konstanta za pojedini materijal,

d [mm] – srednja vrijednost od dviju izmjerenih dijagonala otiska (metoda po Vickersu) ili dulja dijagonala otiska (metoda po Knoopu),

n – Meyerov indeks.

U opisivanju ovisnosti opterećenja na tvrdoću koristi se i **model otpornosti razmjerne svojstvima** uzorka kojeg su razvili Li i Bradt [7]:

$$F = a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (2)$$

gdje je:

a_1 [N/mm] – koeficijent vezan uz prividnu tvrdoću (elastičnost),

a_2 [N/mm²] – koeficijent vezan uz „stvarnu“ tvrdoću (plastičnost).

Jednadžba (2) može se transformirati u :

$$\frac{F}{d} = a_1 + a_2 \cdot d \quad (3)$$

Gong i suradnici prilagodili su model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka uzimajući u obzir utjecaj strojne obrade (brušenje i poliranje) na pojavu zaostalih naprezanja na ispitnoj površini. **Modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka:** [4]

$$F = F_0 + a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (4)$$

gdje je:

F_0 – konstanta koja se odnosi na zaostala površinska naprezanja nastala uslijed brušenja i poliranja površine ispitnog uzorka,

a_1 [N/mm] – koeficijent vezan uz prividnu tvrdoću (elastičnost),

a_2 [N/mm²] – koeficijent vezan uz „stvarnu“ tvrdoću (plastičnost).

2.8. Metode određivanja tvrdoće

2.8.1. Metoda po Vickersu

Metoda po Vickersu je jedna od metoda za mjerenje tvrdoće. Razvili su je inženjeri tvrtke Vickers Ltd. u Ujedinjenom Kraljevstvu 1925. Izvorno je bila poznata kao tvrdoća utiskivanjem dijamantne piramide (engl. diamond pyramid hardness, DPH). Sastoji se od utiskivanja četverostrane dijamantne piramide pod djelovanjem malog opterećenja tako da je moguće mjeriti i mikrotvrdoću materijala. Može se rabiti za vrlo tvrde materijale, ali treba imati na umu da mjeri tvrdoću na vrlo malim površinama. Kut između suprotnih stranica piramide iznosi 136°. Za mjerenje veličine otiska

potrebno je prethodno polirati ispitnu površinu. Mjeri se duljina dijagonala, a tvrdoća se računa prema izrazu:

$$HV = \frac{F}{S} \quad (5)$$

gdje je:

F [N] – primijenjena sila,

S [mm²] – površina šuplje piramide otisnute u materijalu.

Pomoću mjernog mikroskopa mjere se dijagonale d_1 i d_2 baze piramide otisnute u materijalu, a tvrdoća se određuje iz jednadžbe:

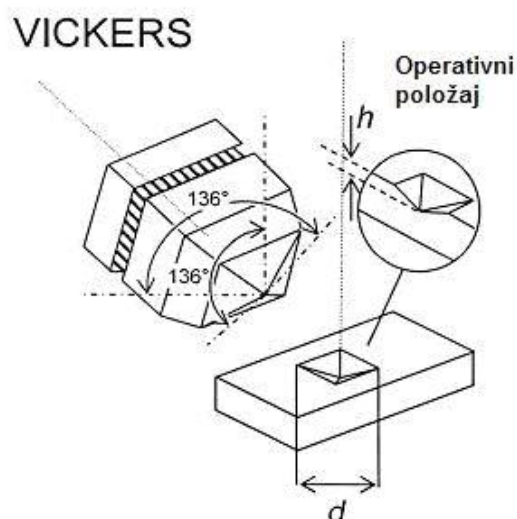
$$HV = \alpha \cdot \frac{F}{d^2} \quad (6)$$

gdje je:

F [N] – primijenjena sila,

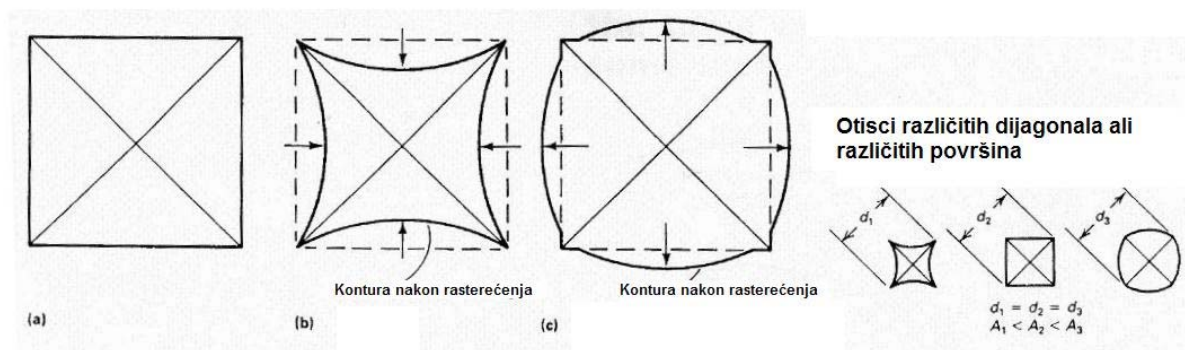
d [mm] – srednja vrijednost od dviju izmjerenih dijagonala otiska, $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$,

$\alpha = 0,1891$ za Vickersov penetrator.



Slika 20 Shematski prikaz Vickersovog penetratora i otiska [11]

Na slici 21 prikazan je otisak nakon utiskivanja Vickersove piramide. Na slici (a) prikazan je savršen otisak, na slici (b) otisak kod kojeg dolazi do sužavanja granica uslijed djelovanja elastičnog efekta, a na slici (c) prikazan je otisak nakon rasterećenja koji se deformirao uslijed elastičnog povrata materijala.



Slika 21 Prikaz anomalija za otiske kod Vickersove metode [11]

2.8.2. Metoda po Knoopu

Razlika metoda po Knoopu i po Vickersu je u obliku utiskivača. Kako četverostrana piramida po Vickersu može uzrokovati pucanje površine prilikom određivanja tvrdoće krhkih materijala, metoda po Knoopu rabi romboidalnu piramidu, omjera dijagonala 7,114 : 1, koja daje otprilike triput dulje ali za oko polovicu pliće otiske. Metoda po Knoopu osjetljivija je na strukturu površine od one po Vickersu. Metodu su 1939. razvili F. Knoop i kolege iz američkog Nacionalnog ureda za standarde (National Bureau of Standards, danas NIST – National Institute of Standards and Technology). Za razliku od metode po Vickersu, gdje se uzima srednja vrijednost dijagonala otiska, tvrdoća se po Knoopu računa iz dulje dijagonale otiska, prema slijedećem izrazu:

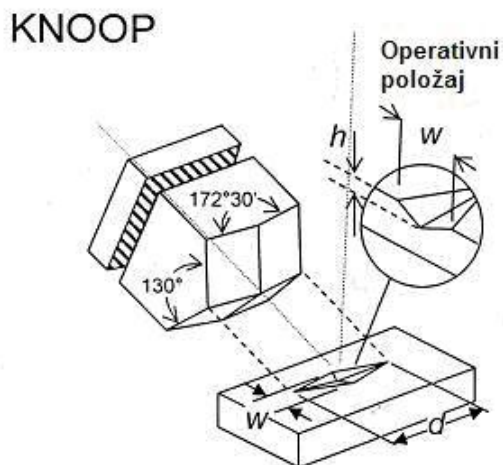
$$HK = \alpha \cdot \frac{F}{d^2} \quad (7)$$

gdje je:

F [N] – primijenjena sila,

d [mm] – dulja dijagonala otiska,

$\alpha = 1,451$ za Knoopov penetrator.



Slika 22 Shematski prikaz Knoopovog penetratora i otiska [11]

2.8.3. Usporedba metoda po Knoopu i Vickersu

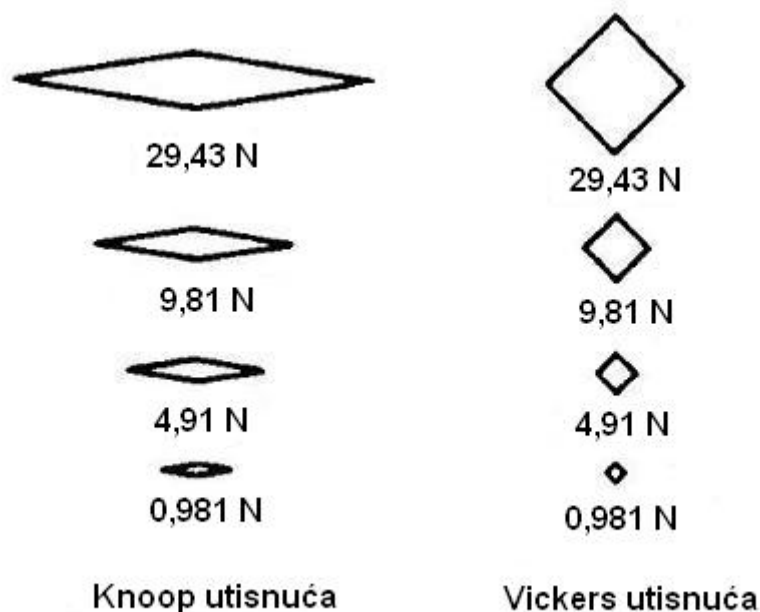
Dvije glavne metode ispitivanja tvrdoće su metode po Knoopu i Vickersu. Prema rezultatima već prije provedenih ispitivanja dolazi se do zaključka da su izmjerene tvrdoće po Knoopu manje nego kod metode po Vickersu. Omjer HV/HK iznosi oko 1,105 (mjereno na uzorku Si_3N_4 pri opterećenju od 10 N).

Mjerenja se vrše pri sobnoj temperaturi s opterećenjem u trajanju od 10–15 s, te se dijagonale mjere odmah nakon rasterećenja na optičkom mikroskopu.

Nakon istraživanja sugerira se da se prosječna vrijednost omjera HV i HK mjerena na 12 uzoraka može koristiti kao faktor koji omogućava predviđanje Knoop tvrdoće i obratno. [12]

Metoda po Vickersu bolja je za ispitivanje manjih simetričnih područja površine, dok je ona po Knoopu bolja za izduljena područja, vrlo tvrde i krhke materijale te vrlo tanke presjeke i prevlake.

Na slici 23 prikazan je shematski prikaz otisaka kod metoda po Knoopu i Vickersu.



Slika 23 Shematski prikaz otisaka kod metoda po Knoopu i Vickersu [11]

2.9. Problemi pri mjerenju tvrdoće

Glavni je nedostatak metoda kojima se tvrdoća određuje iz dimenzija otiska potreba da se te dimenzije određuju optički, što je izvor pogreške, pogotovo pri određivanju mikrotvrdoća. Priličan je nedostatak i nepostojanje korelacija između različitih metoda određivanja tvrdoće, pa čak i unutar jedne metode. Neke se korelacije mogu izvesti, no većinom su empirijske i nisu temeljene na dovoljnom broju eksperimentalnih podataka.

Vrlo velik utjecaj na očitane ili izračunate vrijednosti tvrdoće ima geometrija uzoraka: tanji uzorci daju veću prividnu tvrdoću, dok mjerenje blizu ruba daje manju (utjecaj ruba, engl. edge effect). Glavno je da površina na kojoj se određuje tvrdoća bude ravna i neoštećena, a i ispitna i donja površina moraju biti čiste da bi se izbjeglo klizanje po podlozi. Grube površine uzrokuju veliko rasipanje mjerenih vrijednosti, pogotovo ako su neravnine istih dimenzija kao dodirni promjer, što dolazi do izražaja prilikom određivanja nanotvrdoće. Za homogene materijale glatke površine rasipanje mjerenja na različitim dijelovima površine trebalo bi biti unutar nekoliko postotaka.

Treba uzeti u obzir i pogreške uzrokovane instrumentom ili pogrešnim rukovanjem. Tako deformacija utisnog tijela (otupljeni vrh piramide ili sploštenost kuglice) daje

pogrešno visoke vrijednosti tvrdoće. Pomicanje nedovoljno učvršćenih ili krivo postavljenih uzoraka tijekom mjerenja također daje pogrešne vrijednosti tvrdoće. Prljavština u mehanizmu ili vanjske vibracije mogu izazvati pomicanje uzorka i umjetno niske vrijednosti tvrdoća. Prilikom osjetljivih mjerenja nanotvrdoće čak i promjene sobne temperature mogu znatno utjecati na rezultate. [8]

Općenito pogreške koje utječu na mjerenje vrijednosti tvrdoće, mogu biti uzrokovane različitim faktorima, a možemo ih podijeliti na:

- sustavne pogreške:
 - instrumenata,
 - mjeritelja.
- slučajne pogreške:
 - instrumenata,
 - mjeritelja.

Razni parametri utječu na mjernu nesigurnost rezultata tvrdoće, a prema mjestu nastanka možemo ih podijeliti:

- ispitni uzorak,
- uređaj za mjerenje tvrdoće,
- okoliš,
- mjeritelj.

Na mjernu nesigurnost rezultata tvrdoće utječu i parametri koje možemo podijeliti u dvije kategorije:

- pogreške mjerenja koje su uvjetovane tvrdomjerom, odnosno opterećenjem,
- pogreške mjerenja koje su uvjetovane točnošću uređaja za očitavanje veličine otiska.

2.10. Norme kod mjerenja tvrdoće

Kod postupka mjerenja tvrdoće moraju se poštovati neka pravila i norme. Tvrdoća je mjerena po Vickersu prema normi HRN EN ISO 6507-1, a tvrdoća po Knoopu prema normi ISO 4545-1.

Pravila kojih se treba pridržavati kod mjerenja tvrdoće [13]:

- površina uzorka mora biti polirana, očišćena od oksida, stranih tvari i svih vrsta maziva (ukoliko drugačije nije navedeno),
- debljina uzorka mora biti barem 1,5x veća od srednje dužine dijagonale otiska,
- deformacija s druge strane uzorka ne smije biti vidljiva,
- mjerenje se mora odvijati u kontroliranim uvjetima pri temperaturama od 23 ± 5 °C,
- uzorak mora biti postavljen na čvrstu podlogu koja mora biti čista,
- uzorak mora čvrsto stajati na podlozi da tijekom ispitivanja ne može doći do pomicanja uzorka,
- penetrator mora biti okomit u odnosu na površinu uzorka,
- prilazna brzina penetratora mora biti u rasponu od 15-70 $\mu\text{m/s}$ (metoda po Knoopu),
- kod ispitivanja semitvrdoće i mikrotvrdoće metodom po Vickersu prilazna brzina penetratora ne smije prelaziti 0,2 mm/s,
- vrijeme trajanja mjerenja je od 10-15 s,
- za vrijeme mjerenja uređaj na kojem se vrši mjerenje mora biti zaštićen od udaraca i vibracija,
- centar otiska od ruba uzorka mora biti udaljen za dužinu koja je najmanje 2,5x duža od srednje vrijednosti dijagonale otiska i to za materijale kao što su čelik, bakar i bakrene legure, i 3x za materijale kao što su olovo, kositar i njihove legure (metoda po Vickersu),
- udaljenost između centara dva susjedna otiska mora biti najmanje 3x duža od srednje vrijednosti dijagonale otiska i to za materijale kao što su čelik, bakar i bakrene legure, i 6x za materijale kao što su olovo, kositar i njihove legure (metoda po Vickersu),
- udaljenost između ruba otiska i ruba uzorka mora biti najmanje 3x duža od kraće dijagonale otiska (metoda po Knoopu),
- udaljenost između dva susjedna otiska, usmjerena jedan do drugog mora biti najmanje 2,5x duža od kraće dijagonale, a za otiske usmjerene jedan prema drugom ta udaljenost mora biti najmanje jedna dužina duže dijagonale (metoda po Knoopu).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Sva ispitivanja su provedena na uzorku silicij karbidne keramike (SiC) iz tvrtke Applied Ceramics, Inc., Fremont, Kalifornija, SAD. Prema deklaraciji tvrtke Applied Ceramics ispitivana silicij karbidna keramika ima sljedeća svojstva [19]:

- boja: crna,
- gustoća: 3,00 - 3,20 g/cm³,
- savojna čvrstoća pri sobnoj temperaturi: 375 - 634 MPa,
- tlačna čvrstoća pri sobnoj temperaturi: 2500 - 7125 MPa,
- tvrdoća: 23,0 - 28,5 GPa,
- maksimalna temperatura uporabe: do 1400 °C,
- otpornost na toplinske šokove (ΔT , °C): 350 – 500,
- specifična toplina pri sobnoj temperaturi: 0,15 cal/g°C,
- toplinska vodljivost pri sobnoj temperaturi: 60 - 250 W/m²K,
- koeficijent linearnog toplinskog širenja: 3,5 - 5,5 · 10⁻⁶/°C.

3.1. Priprema uzorka SiC keramike za određivanje tvrdoće

3.1.1. Zalijevanje uzoraka

Za zalijevanje uzoraka korištena je masa tvrtke Applied Ceramics pod nazivom „Duro Fix – 2 Kit“, koja ima vrijeme skrućivanja 9 do 11 min. Masu je potrebno miješati približno 1 min, zatim se uzorak zalijeva i nakon skrućivanja vadi iz kalupa i ispiru u vodi.

3.1.2. Brušenje

Brušenje se odvija u dvije faze. Prva faza radi se pomoću dijamantnih brusnih ploča sljedećih granulacija:

- grit 220 – 65 µm,
- grit 600 – 20 µm.

Druga faza brušenja radi se pomoću brusnih papira (SiC) finoće 1200, 2400 i 4000 gdje trajanje brušenja po jednom brusnom papiru iznosi oko 1 min. Jednim brusnim papirom mogu se brusiti najviše dva uzorka.

Poslije faze brušenja slijedi poliranje.



Slika 24 Uređaj za brušenje

3.1.3. Poliranje

Poliranje se odvija po stupnjevima i to u obavezno dva stupnja i trećim po potrebi.

1. Stupanj

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 6 μm ,
- Podloga DP-Mol,
- Lubrikant BLUE,
- Vrijeme do 5 min ovisno o veličini uzorka.

2. Stupanj

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 3 μm ,
- Podloga DP-Mol
- Lubrikant BLUE,
- Vrijeme do 5 min ovisno o veličini uzorka.

3. Stupanj

Ovaj stupanj provodi se ukoliko se poliranjem sa drugim stupnjem nije dobila dovoljno glatka površina uzorka.

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 1 μm ,
- Podloga OP Chem,
- Vrijeme od 2 do 5 min.



Slika 25 Automatsko poliranje

Poslije svakog stupnja poliranja potrebno je uzorak dobro oprati vodom.

Na ovako pripremljenom uzorku izmjerena je tvrdoća po Vickersu i Knoopu.

3.2. Mjerenje tvrdoće SiC keramike

Za potrebe ovog rada tvrdoća SiC keramike mjerena je metodom po Vickersu i Knoopu. Sve tvrdoće (HV0,5; HV1; HV3; HV5; HV10; HK0,5; HK1; HK3; HK5 i HK10) mjerene su na uređaju Zwick. Za svako opterećenje izmjereno je po 15 otisaka.

Sva mjerenja obavljena su u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Tvrdomjer Zwick prikazan je na slici 26. Na poliranom uzorku određena je tvrdoća uz sljedeća opterećenja:

- 4,9 N,
- 9,81 N,
- 29,42 N,
- 49,03 N,
- 98,07 N.

Za gore navedena opterećenja izvršena su mjerenja:

- dijagonale otiska (d_1 i d_2) za metodu po Vickersu,
- dulja dijagonala (d) za metodu po Knoopu.

Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću korištena su tri matematička modela:

- Meyerov zakon,
- model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.

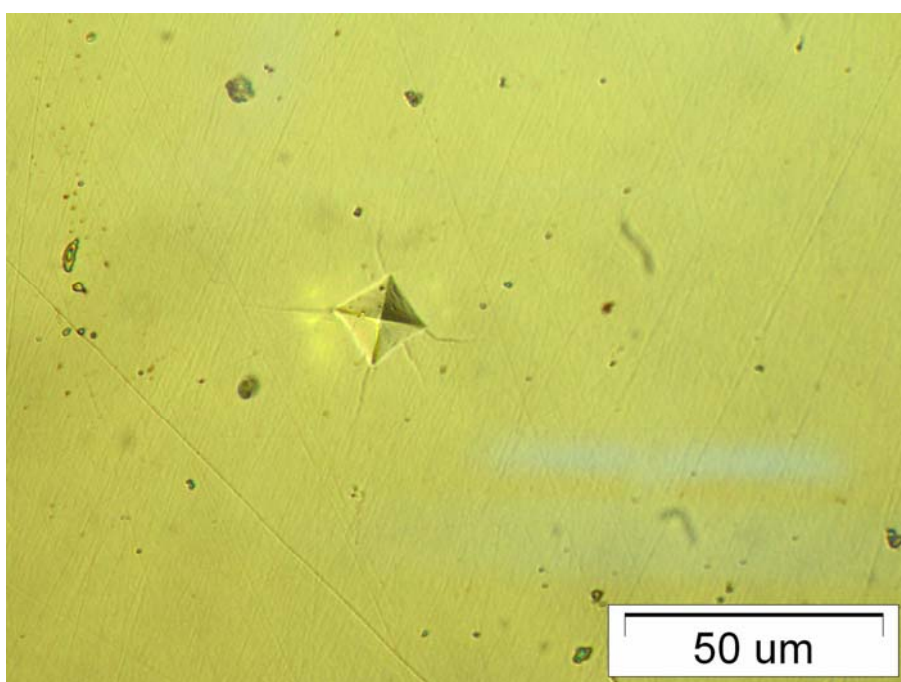


Slika 26 Tvrdomjer Zwick

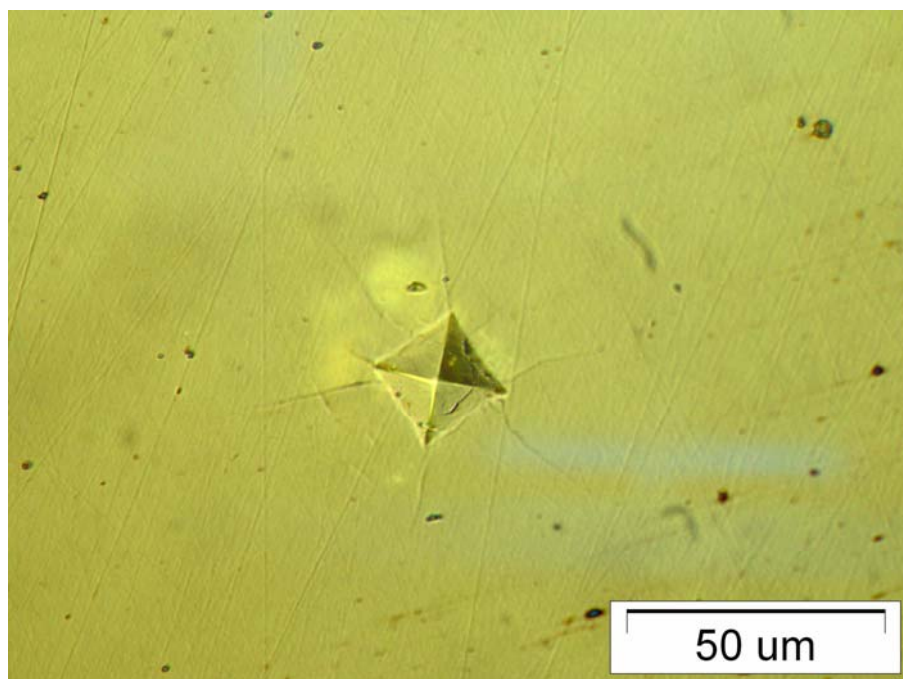
4. REZULTATI

4.1. Rezultati određivanja tvrdoće po Vickersu

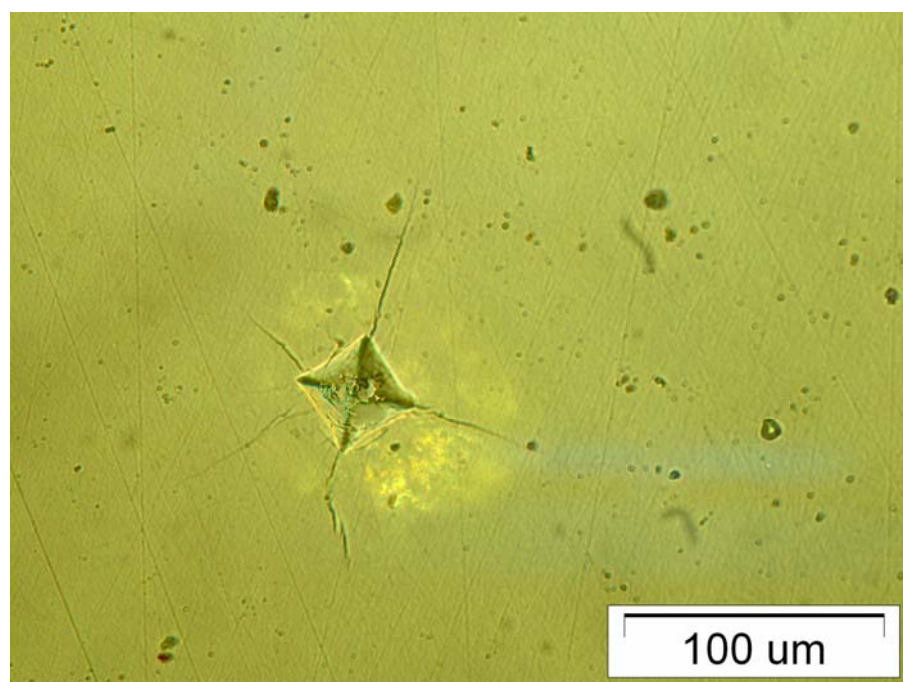
Na slikama 27, 28, 29, 30 i 31 prikazani su otisci dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom po Vickersu. Otisci su snimljeni optičkim mikroskopom nakon mjerenja tvrdoće metodama HV0,5; HV1; HV3; HV5 i HV10.



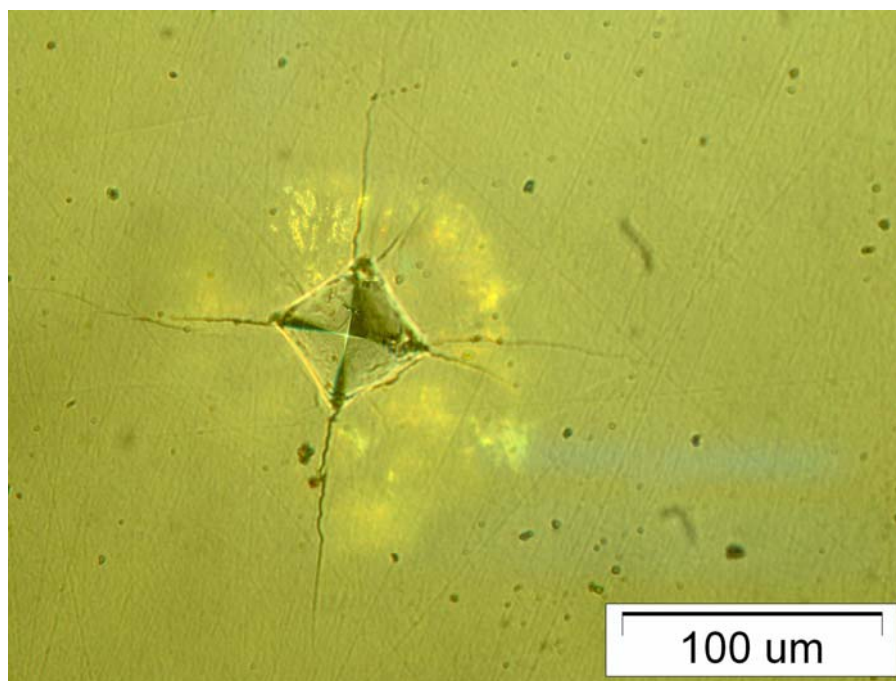
Slika 27 Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HV0,5



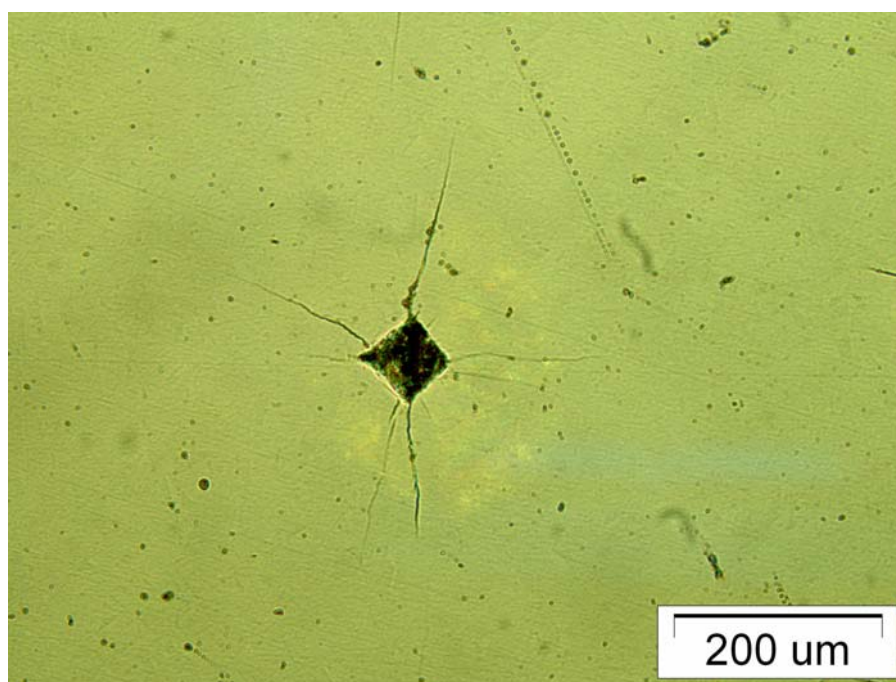
Slika 28 Otisak dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HV1



Slika 29 Otisak dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HV3



Slika 30 Otisak dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HV5



Slika 31 Otisak dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HV10

Utiskivanjem penetratora u materijalu nastaju otisci oblika šuplje piramide kvadratne baze. Duljine dijagonala d_1 i d_2 kod mjerenja tvrdoće po Vickersu kao i duljina duže dijagonale d kod mjerenja tvrdoće po Knoopu izmjerene su optičkim mikroskopom.

Vrijednosti tvrdoće po Vickersu izračunate su pomoću jednadžbe (6).

Rezultati izmjerenih dijagonala i tvrdoće prikazani su u tablicama 2-6.

Tablica 2. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, metoda HV0,5

broj mjerenja	HV0,5	$d_1, \mu\text{m}$	$d_2, \mu\text{m}$	$d_{sr}, \mu\text{m}$
1	2693	18,6	18,5	18,55
2	2884	17,85	18	17,93
3	2671	19	18,25	18,63
4	2686	18,15	19	18,58
5	2580	18,9	19	18,95
6	2729	18,6	18,3	18,45
7	2744	18,25	18,5	18,38
8	2860	17,5	18,5	18
9	2949	17,95	17,5	17,73
10	2752	18,3	18,4	18,35
11	2636	18,5	19	18,75
12	2715	18,45	18,5	18,48
13	2805	18,1	18,25	18,18
14	2774	17,8	18,75	18,28
15	2925	17,85	17,75	17,8
srednja vrijednost	2760	18,25	18,41	18,33

Tablica 3. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, metoda HV1

broj mjerenja	HV1	d ₁ , μm	d ₂ , μm	d _{sr} , μm
1	2667	26,5	26,25	26,38
2	2642	26	27	26,5
3	2728	26,15	26	26,08
4	2612	26,55	26,75	26,65
5	2578	27,05	26,6	26,83
6	2507	27,05	27,35	27,2
7	2507	27,25	27,15	27,2
8	2744	26	26	26
9	2657	26,35	26,5	26,43
10	2632	26,5	26,6	26,55
11	2612	26,75	26,55	26,65
12	2771	26	25,75	25,88
13	2692	25,75	26,75	26,25
14	2647	26,45	26,5	26,48
15	2713	26,15	26,15	26,15
srednja vrijednost	2647	26,43	26,53	26,48

Tablica 4. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, metoda HV3

broj mjerenja	HV3	d ₁ , μm	d ₂ , μm	d _{sr} , μm
1	2546	46,5	47	46,75
2	2738	45,75	44,4	45,08
3	2658	45,25	46,25	45,75
4	2598	46,3	46,25	46,28
5	2635	45,6	46,3	45,95
6	2492	47	47,5	47,25
7	2466	47	48	47,5
8	2390	48,25	48,25	48,25
9	2644	45	46,75	45,88
10	2772	45,6	44	44,8
11	2474	48,25	46,6	47,43
12	2890	44,75	43	43,88
13	2532	47	46,75	46,88
14	2535	46,6	47,1	46,85
15	2717	45	45,5	45,25
srednja vrijednost	2606	46,26	46,24	46,25

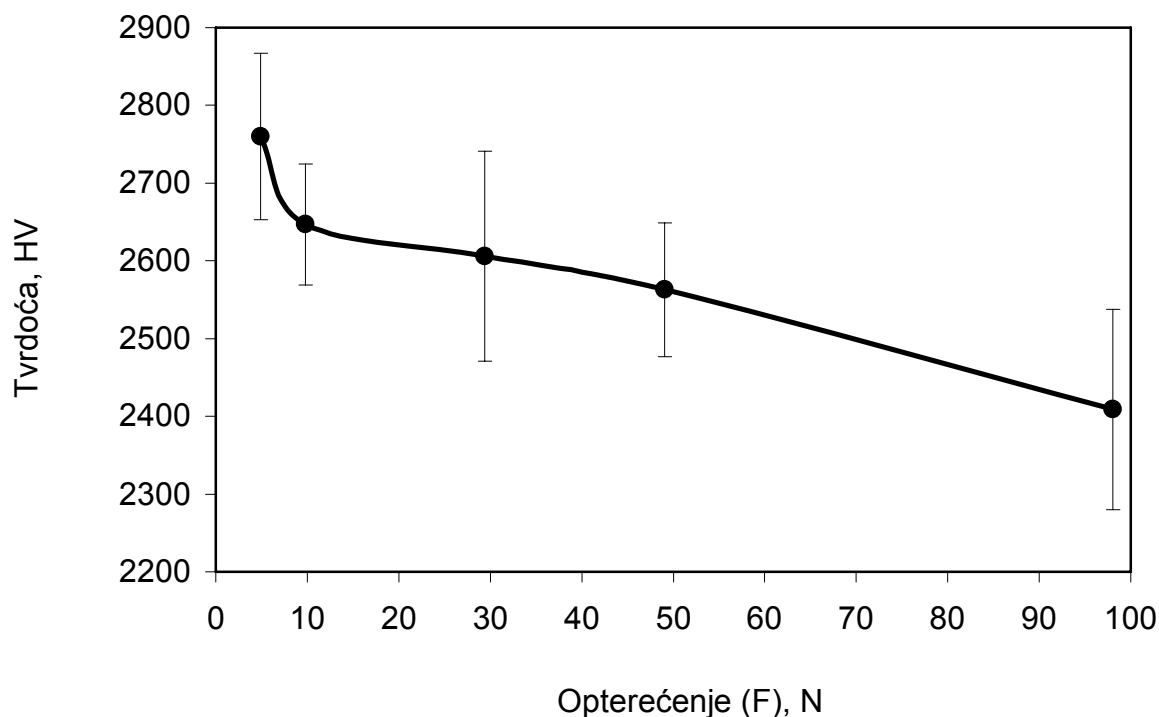
Tablica 5. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, metoda HV5

broj mjerenja	HV5	d ₁ , μm	d ₂ , μm	d _{sr} , μm
1	2664	59	59	59
2	2527	60,4	60,75	60,58
3	2698	58,75	58,5	58,63
4	2652	59	59,25	59,13
5	2490	60,3	61,75	61,03
6	2615	59,3	59,8	59,55
7	2496	61,4	60,5	60,95
8	2504	60,7	61	60,85
9	2573	60,25	59,8	60,03
10	2698	59	58,25	58,63
11	2439	61,5	61,8	61,65
12	2584	60	59,8	59,9
13	2486	59,9	62,25	61,08
14	2461	60,5	62,25	61,38
15	2563	60,7	59,65	60,18
srednja vrijednost	2563	60,05	60,29	60,17

Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, metoda HV10

broj mjerenja	HV10	d ₁ , μm	d ₂ , μm	d _{sr} , μm
1	2253	93,6	87,85	90,73
2	2332	92,6	85,75	89,18
3	2411	88,2	87,2	87,7
4	2530	85,9	85,35	85,63
5	2628	85	83	84
6	2450	88,5	85,5	87
7	2417	87,6	87,6	87,6
8	2429	89,5	85,25	87,38
9	2398	88,75	87,95	88,35
10	2654	83,6	83,6	83,6
11	2322	91	87,75	89,38
12	2290	93	87	90
13	2179	92	92,5	92,25
14	2388	91,75	84,5	88,13
15	2450	89,25	84,75	87
srednja vrijednost	2409	89,35	86,37	87,86

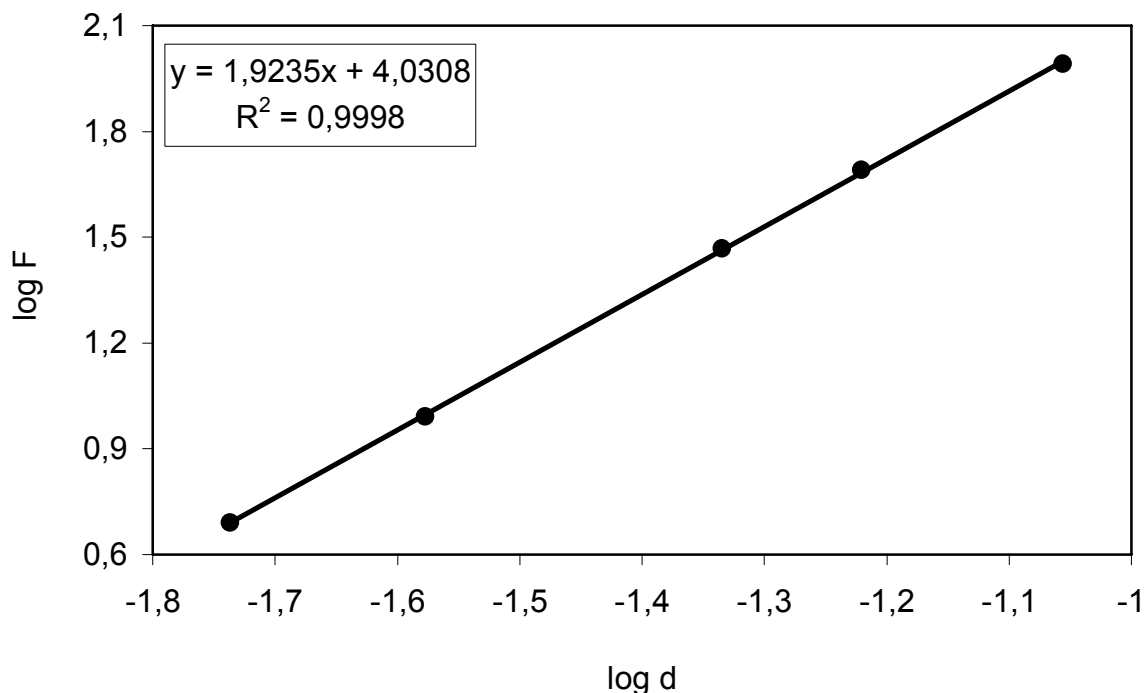
Na slici 32 prikazane su izračunate srednje vrijednosti tvrdoće mjerene metodom po Vickersu (tablice 2-6) u ovisnosti o opterećenju za SiC keramiku. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vrijednosti tvrdoće smanjuju s povećanjem opterećenja.



Slika 32 Vrijednosti tvrdoće mjerene metodom po Vickersu u ovisnosti o opterećenju za SiC keramiku

Najčešće tumačenje utjecaja opterećenja na tvrdoću, prema stručnoj literaturi, direktno je povezano sa strukturnim faktorom materijala. Meyer je predložio empirijsku vezu između primijenjenog opterećenja F i veličine otiska d . Ta veza se obično naziva Meyerov zakon (1) i prikladna je za prikazivanje eksperimentalnih podataka mjerenja tvrdoće različitih vrsta keramike.

Mjera za utjecaj opterećenja na tvrdoću je koeficijent n . Parametri su dobiveni iz logaritamskog prikaza ovisnosti tvrdoće o dijagonali, slika 33. Nagib pravca predstavlja Meyerov indeks n , a odsječak na osi ordinata predstavlja $\log K$.



Slika 33 Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za SiC keramiku prema Meyerovom zakonu (metoda po Vickersu)

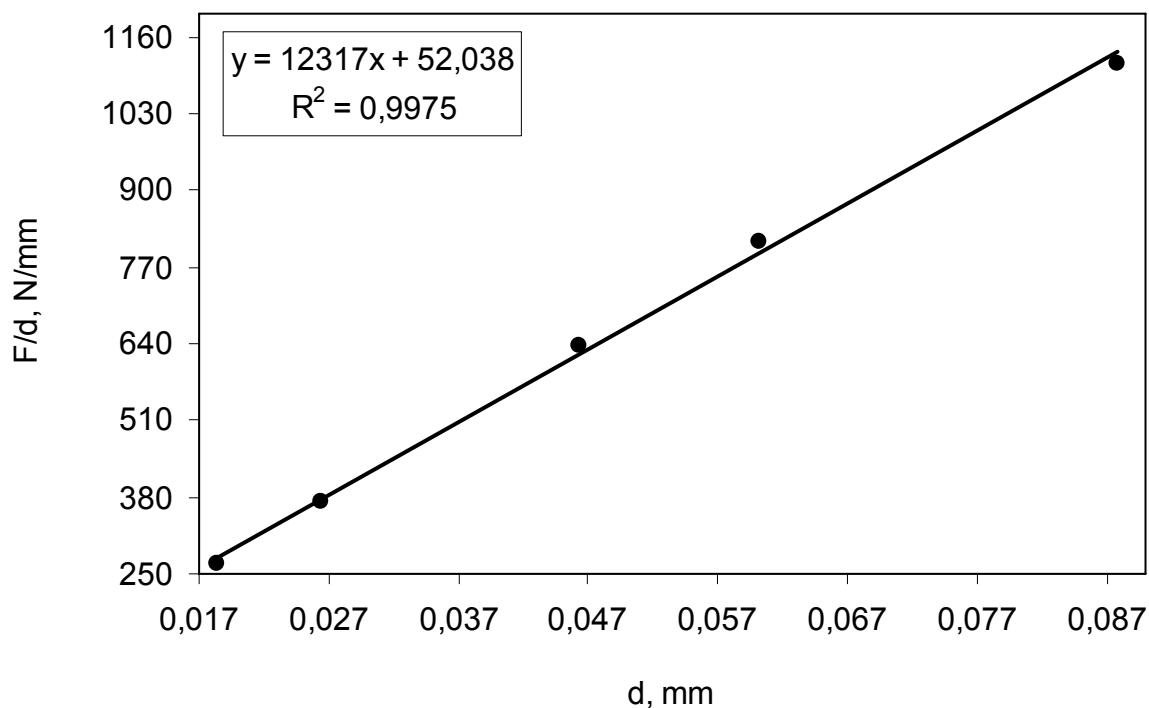
Dobivena linearna ovisnost i vrijednost faktora korelacije R^2 ukazuju da je Meyerov model prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike.

Vrijednosti parametara K i n određene su linearnom regresijskom analizom i iznose:

- $\log K = 4,0308$
- $n = 1,9235$
- $R^2 = 0,9998$

Dobivena vrijednost Meyerova indeksa n je manja od 2 i iznosi $n=1,9235$, što ukazuje da primijenjeno opterećenje utječe na tvrdoću.

U opisivanju ovisnosti opterećenja na tvrdoću koristi se i model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (3).



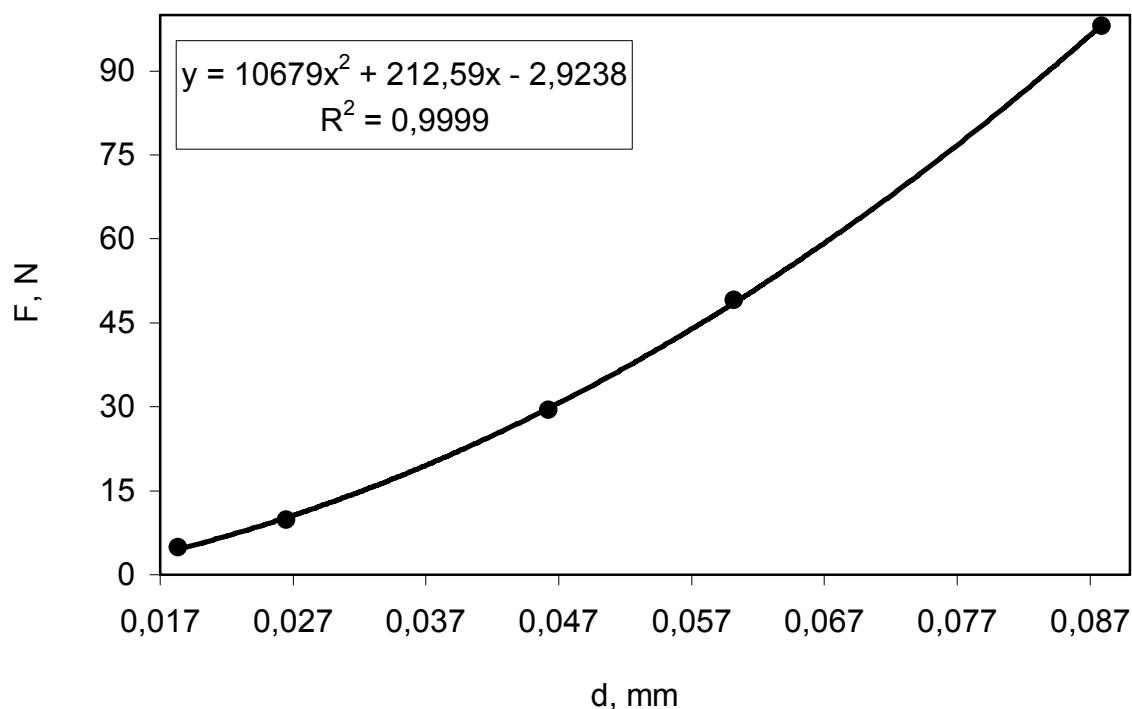
Slika 34 Grafički prikaz ovisnosti F/d o d za SiC keramiku prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (metoda po Vickersu)

Vrijednosti parametara a_1 i a_2 dobivene su linearnom regresijskom analizom ovisnosti F/d o d , gdje je a_2 nagib pravca, a vrijednost a_1 odsječak pravca na ordinati i njihove vrijednosti su:

- $a_1 = 52,038 \text{ N/mm}$
- $a_2 = 12\,317 \text{ N/mm}^2$
- $R^2 = 0,9975$

Izračunata vrijednost koeficijenta korelacije R^2 ukazuje da je i ovaj model prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike.

U opisivanju ovisnosti opterećenja na tvrdoću koristi se i modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (4).



Slika 35 Grafički prikaz ovisnosti F o d za SiC keramiku prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (metoda po Vickersu)

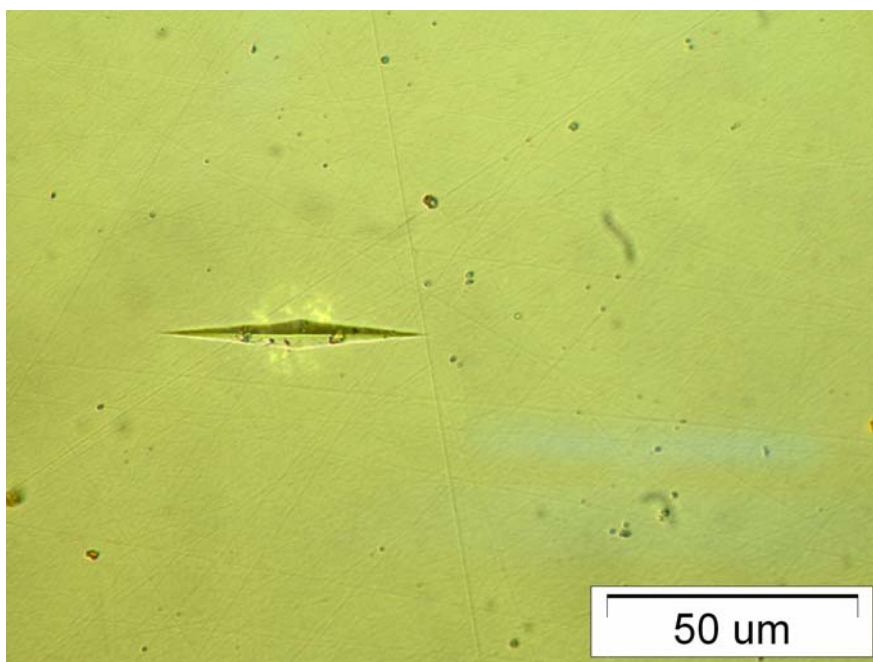
Vrijednosti parametara F_0 , a_1 i a_2 dobivene su polinomnom regresijskom analizom i njihove vrijednosti su:

- $F_0 = -2,9238 \text{ N}$
- $a_1 = 212,59 \text{ N/mm}$
- $a_2 = 10\,679 \text{ N/mm}^2$
- $R^2 = 0,9999$

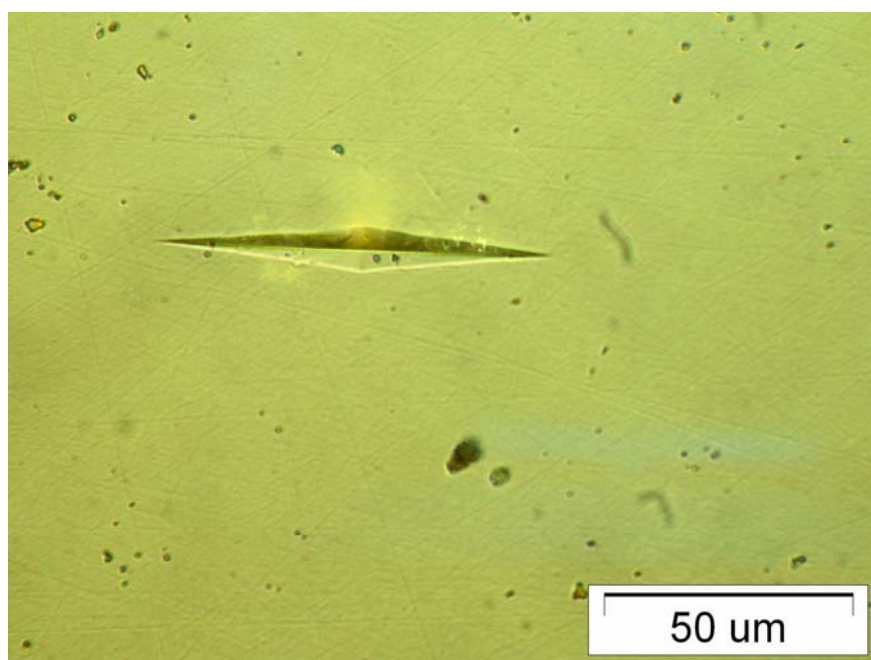
Dobivena vrijednost koeficijenta korelacije R^2 ukazuje da je i ovaj modificirani model prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike.

4.2. Rezultati određivanja tvrdoće po Knoopu

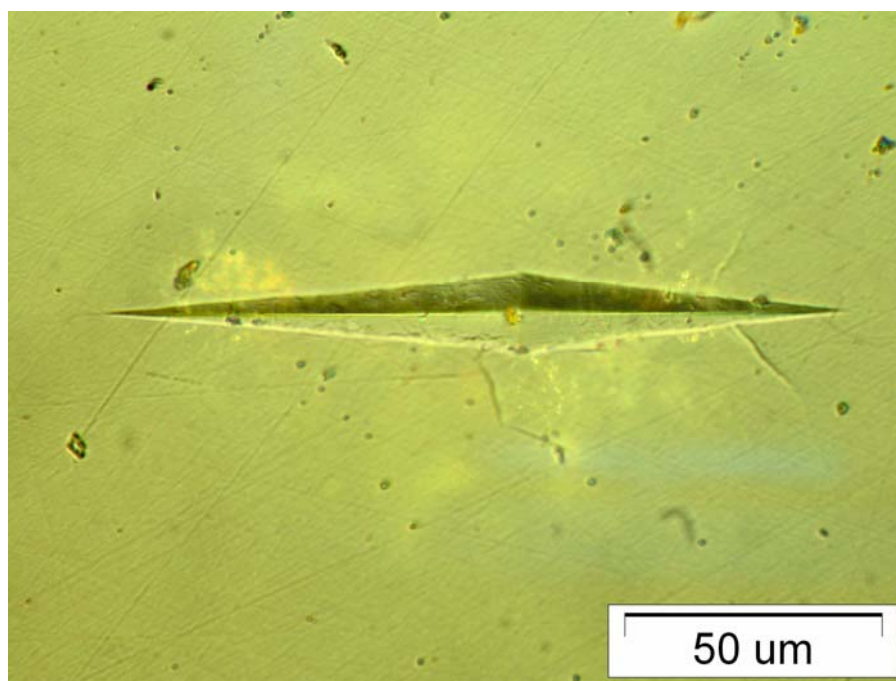
Na slikama 36, 37, 38, 39 i 40 prikazani su otisci dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom po Knoopu. Otisci su snimljeni optičkim mikroskopom nakon mjerenja tvrdoće metodama HK0,5; HK1; HK3; HK5 i HK10.



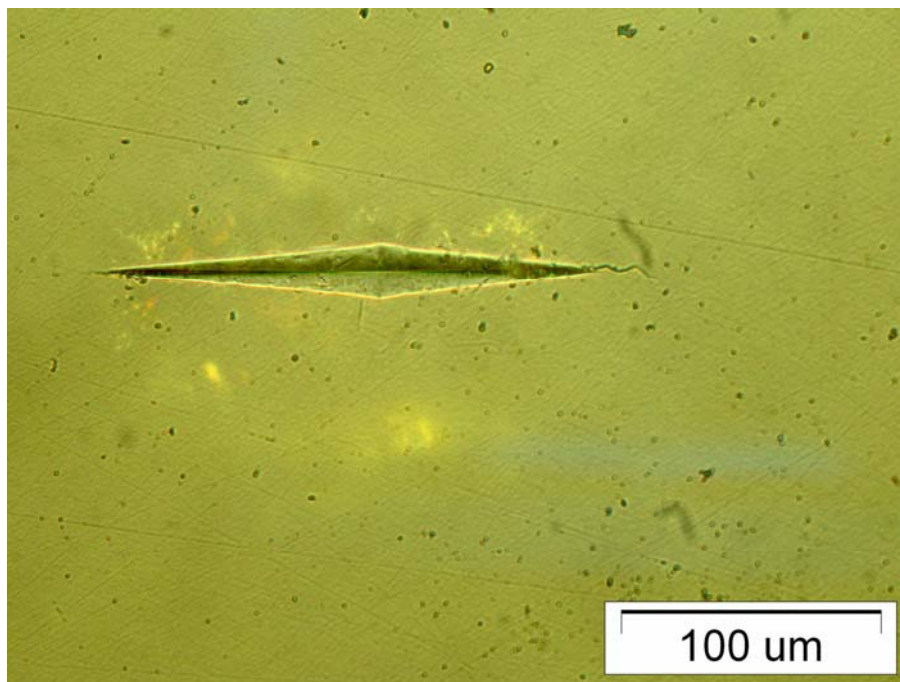
Slika 36 Otisak dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK0,5



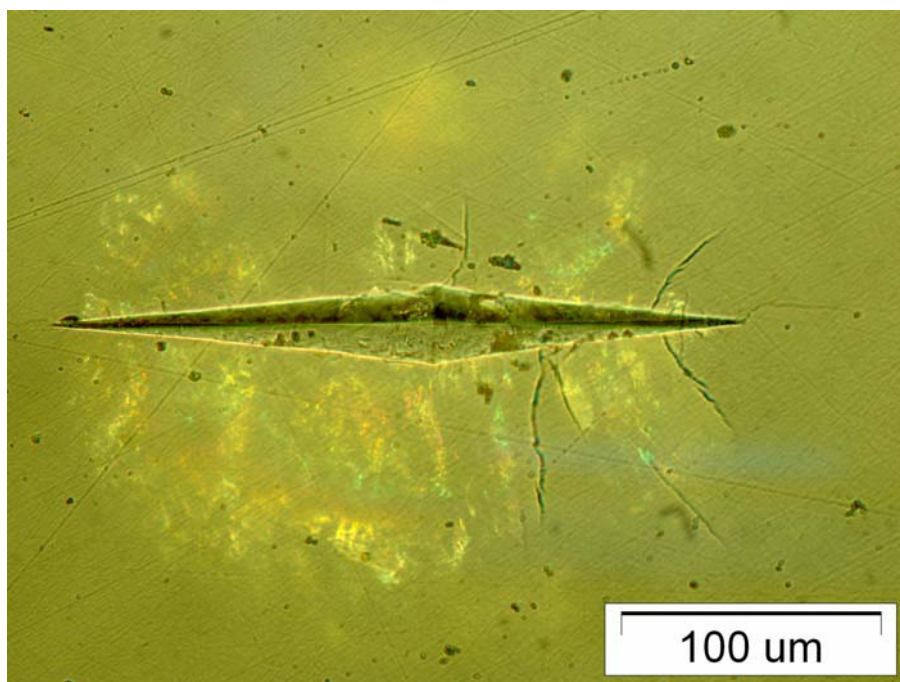
Slika 37 Otisak dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK1



Slika 38 Otisak dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK3



Slika 39 Otisak dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK5



Slika 40 Otisak dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK10

Vrijednosti tvrdoće po Knoopu izračunate su pomoću jednadžbe (7).

Rezultati izmjerenih dijagonala i tvrdoće prikazani su u tablicama 7-11.

Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK0,5

broj mjerenja	HK0,5	d, μm
1	2629	52
2	2660	51,7
3	2681	51,5
4	2723	51,1
5	2619	52,1
6	2696	51,35
7	2650	51,8
8	2585	52,45
9	2629	52
10	2734	51
11	2645	51,85
12	2686	51,45
13	2750	50,85
14	2718	51,15
15	2670	51,6
srednja vrijednost	2672	51,59

Tablica 8. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK1

broj mjerenja	HK1	d, μm
1	2432	76,5
2	2442	76,35
3	2464	76
4	2461	76,05
5	2487	75,65
6	2442	76,35
7	2491	75,6
8	2464	76
9	2340	78
10	2442	76,35
11	2385	77,25
12	2445	76,3
13	2487	75,65
14	2452	76,2
15	2388	77,2
srednja vrijednost	2441	76,36

Tablica 9. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK3

broj mjerenja	HK3	d, μm
1	2117	142
2	1923	149
3	2308	136
4	2159	140,6
5	2255	137,6
6	2274	137
7	2141	141,2
8	2274	137
9	2059	144
10	2274	137
11	2209	139
12	1872	151
13	2025	145,2
14	2093	142,8
15	2117	142
srednja vrijednost	2140	141,3

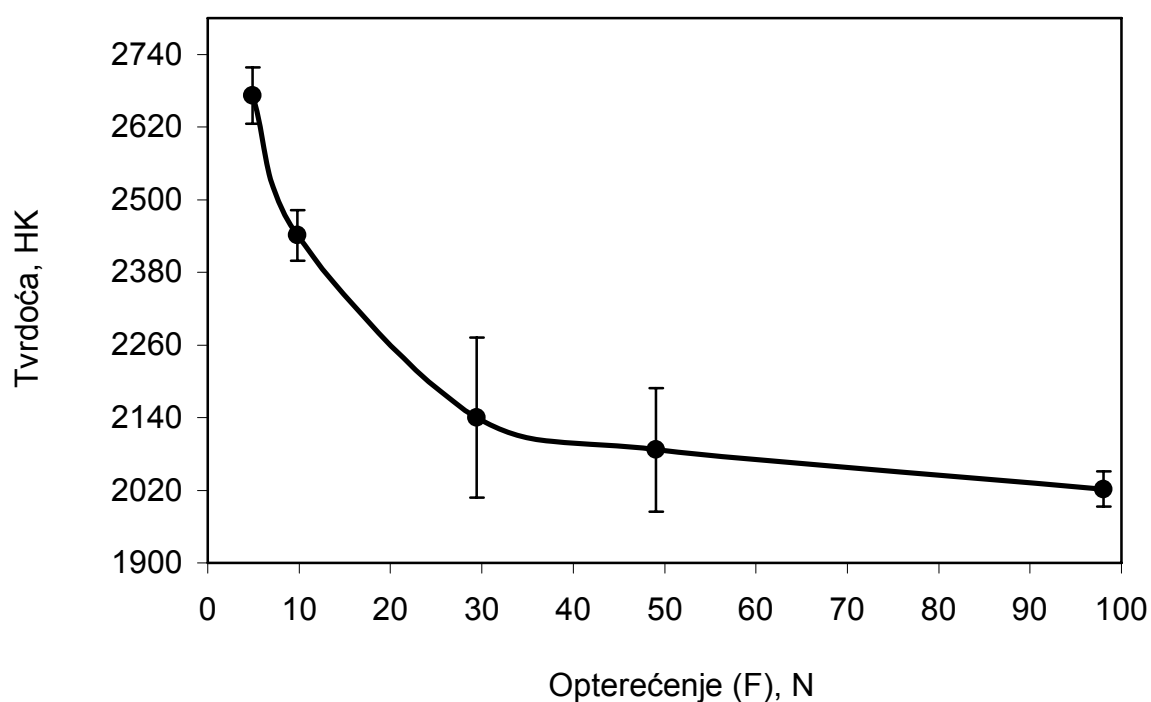
Tablica 10. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK5

broj mjerenja	HK5	d, μm
1	2048	186,4
2	2111	183,6
3	1950	191
4	1833	197
5	2176	180,8
6	2013	188
7	2181	180,6
8	2215	179,2
9	2056	186
10	2034	187
11	2157	181,6
12	2074	185,2
13	2176	180,8
14	2148	182
15	2129	182,8
srednja vrijednost	2087	184,8

Tablica 11. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK10

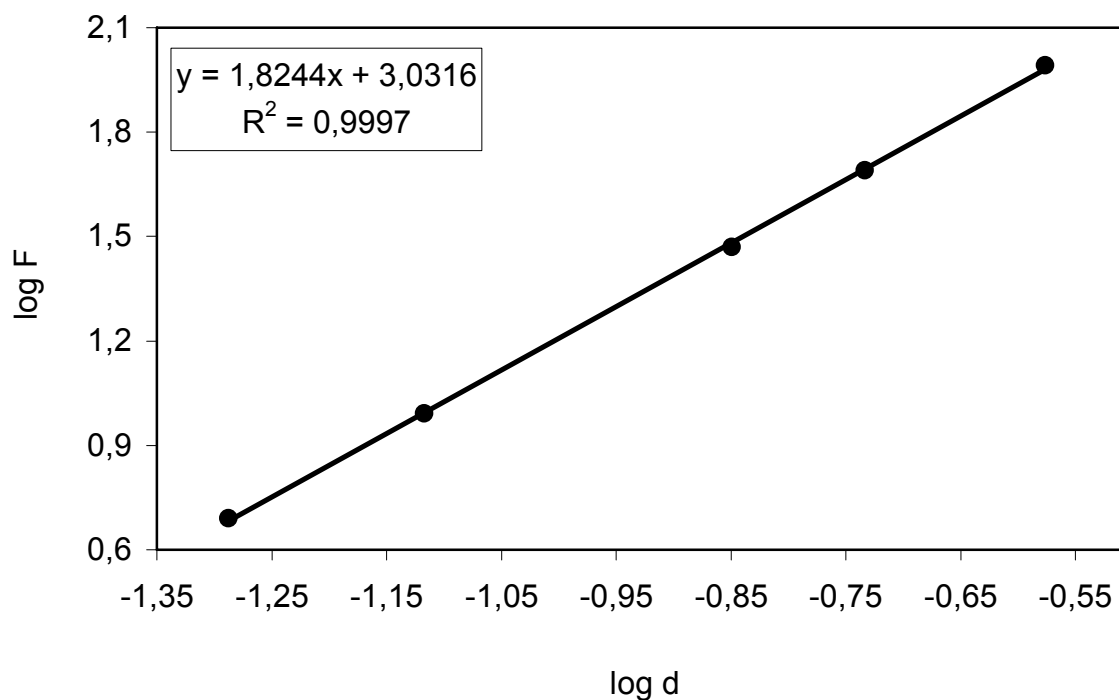
broj mjerenja	HK10	d, μm
1	2023	265,2
2	2026	265
3	2054	263,2
4	1967	269
5	2042	264
6	2020	265,4
7	2042	264
8	2039	264,2
9	2029	264,8
10	1952	270
11	2017	265,6
12	2011	266
13	2033	264,6
14	2057	263
15	2023	265,2
srednja vrijednost	2022	265,28

Na slici 41 prikazane su izračunate srednje vrijednosti tvrdoće mjerene metodom po Knoopu (tablice 7-11) u ovisnosti o opterećenju za SiC keramiku. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vrijednosti tvrdoće smanjuju s povećanjem opterećenja, kao što je pokazano i kod mjerenja tvrdoće po Vickersu.



Slika 41 Vrijednosti tvrdoće mjerene metodom po Knoopu u ovisnosti o opterećenju za SiC keramiku

Po Meyerovom zakonu (1) mjera za utjecaj opterećenja na tvrdoću je koeficijent n . Parametri su dobiveni iz logaritamskog prikaza ovisnosti tvrdoće o dijagonali, slika 42. Nagib pravca predstavlja Meyerov indeks n , a odsječak na osi ordinata predstavlja $\log K$.



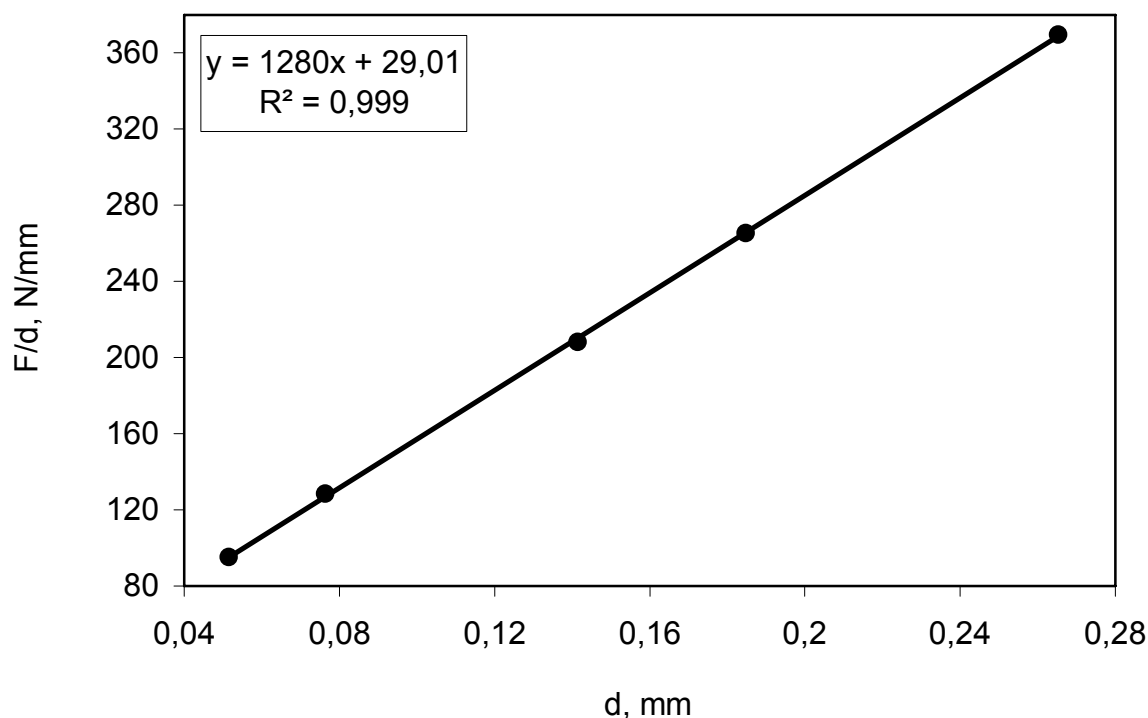
Slika 42 Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za SiC keramiku prema Meyerovom zakonu (metoda po Knoopu)

Vrijednosti parametara K i n određene su linearnom regresijskom analizom i iznose:

- $\log K = 3,0316$
- $n = 1,8244$
- $R^2 = 0,9997$

Dobivena vrijednost Meyerova indeksa (n) je manja od 2, što ukazuje da primijenjeno opterećenje utječe na tvrdoću.

U opisivanju ovisnosti opterećenja na tvrdoću koristi se i model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (3).



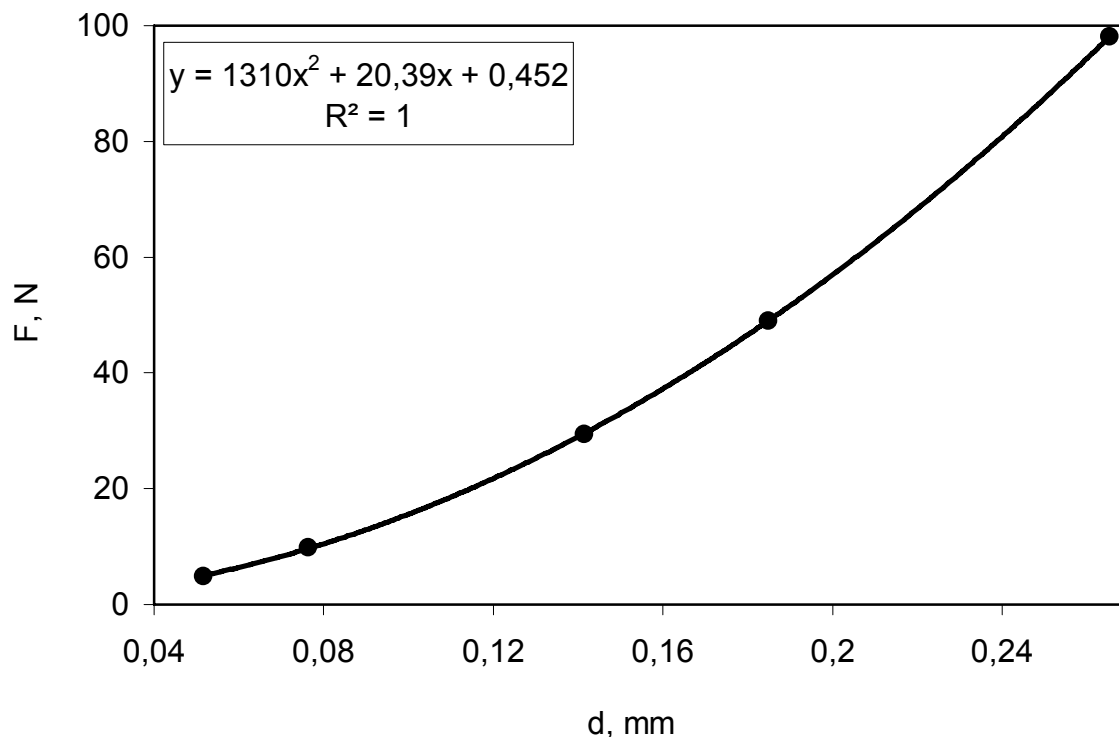
Slika 43 Grafički prikaz ovisnosti F/d o d za SiC keramiku prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (metoda po Knoopu)

Vrijednosti parametara a_1 i a_2 dobivene su linearnom regresijskom analizom ovisnosti F/d o d , gdje je a_2 nagib pravca, a vrijednost a_1 odsječak pravca na ordinati i njihove vrijednosti su:

- $a_1 = 29,01 \text{ N/mm}$
- $a_2 = 1280 \text{ N/mm}^2$
- $R^2 = 0,999$

Izračunata vrijednost koeficijenta korelacije R^2 ukazuje da je i ovaj model prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike.

U opisivanju ovisnosti opterećenja na tvrdoću koristi se i modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (4).



Slika 44 Grafički prikaz ovisnosti F o d za SiC keramiku prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (metoda po Knoopu)

Vrijednosti parametara F_0 , a_1 i a_2 dobivene su polinomnom regresijskom analizom i njihove vrijednosti su:

- $F_0 = 0,452$ N
- $a_1 = 20,39$ N/mm
- $a_2 = 1310$ N/mm²
- $R^2 = 1$

Dobivena vrijednost koeficijenta korelacije R^2 ukazuje da je i ovaj modificirani model prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike.

4.3. Usporedba dobivenih tvrdoća po Knoopu i Vickersu

Rezultati usporedbe vrijednosti tvrdoća izmjerenih metodom po Vickersu i Knoopu kao i omjer HV/HK prikazani su u tablici 14. Vrijednosti standardnog odstupanja za obje metode i svako primijenjeno opterećenje prikazani su u tablici 12 i 13.

Grafički prikaz usporedbe vrijednosti tvrdoća mjerenih metodama po Knoopu i Vickersu pri različitim opterećenjima prikazani su na slici 45.

Tablica 12. Standardno odstupanje tvrdoća mjerenih metodom po Vickersu

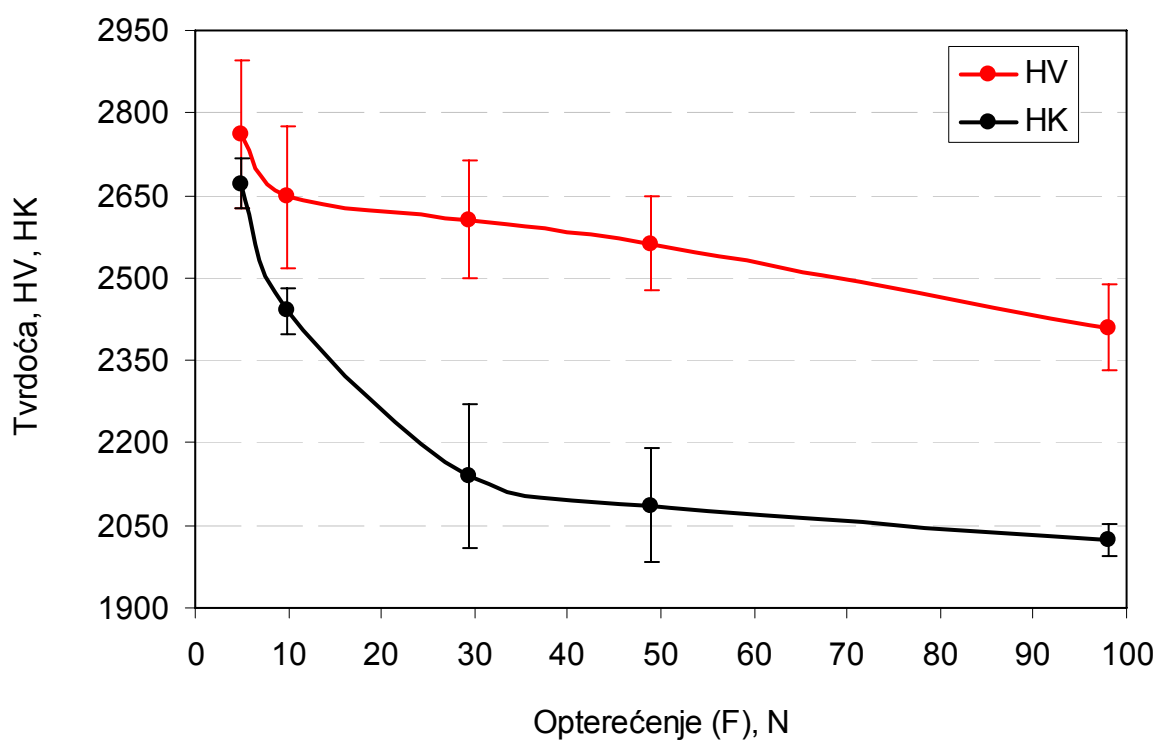
Opterećenje F, N	HV	Standardno odstupanje tvrdoće
4,9	2760	135
9,81	2647	129
29,42	2606	107
49,03	2563	86
98,07	2409	78

Tablica 13. Standardno odstupanje tvrdoća mjerenih metodom po Knoopu

Opterećenje F, N	HK	Standardno odstupanje tvrdoće
4,9	2672	47
9,81	2441	42
29,42	2140	132
49,03	2087	102
98,07	2022	29

Tablica 14. Srednje vrijednosti tvrdoća po Knoopu i Vickersu za različita opterećenja

Opterećenje F, N	HK	HV	HV/HK
4,9	2672	2760	1,03
9,81	2441	2647	1,08
29,42	2140	2606	1,22
49,03	2087	2563	1,23
98,07	2022	2409	1,19



Slika 45 Usporedni prikaz tvrdoća izmjerenih metodom po Vickersu i Knoopu za različita opterećenja

Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vrijednosti tvrdoća izmjerenih metodama po Vickersu i Knoopu smanjuju s povećanjem opterećenja. Veće vrijednosti tvrdoća izmjerene su metodom po Vickersu.

5. ZAKLJUČCI

- Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se vrijednosti tvrdoća izmjerenih metodama po Vickersu i Knoopu smanjuju s povećanjem opterećenja. Razlike u izmjerenim vrijednostima tvrdoće metodom po Vickersu i Knoopu su veće što je primijenjeno opterećenje veće.
- Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću, metodom po Vickersu i Knoopu, uporabljena su tri matematička modela:
 - Meyerov zakon,
 - model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka,
 - modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka.
- Izračunate vrijednosti koeficijenta korelacije ukazuju da se, za izmjerene vrijednosti tvrdoće metodom po Vickersu i Knoopu, sva tri modela mogu primijeniti u svrhu kvantitativnog određivanja utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike.
- Vrijednosti tvrdoće mjerene metodom po Vickersu su veće u odnosu na vrijednosti tvrdoće mjerene metodom po Knoopu pri istim primijenjenim opterećenjima.

6. LITERATURA

- [1] Filetin, T., Kramer, I.: Tehnička keramika, Zagreb, 2005.
- [2] Filetin, T.: Svojstva i primjena tehničke keramike, skripta
- [3] Barsoum, M.W.: Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, 2003.
- [4] Gong, J., Wu, J., Guan, Z.: Examination of the indentation size effect in low-load Vickers Hardness testing of ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 19, 2625–2631, 1999.
- [5] Li, H. i dr.: The frictional component of the indentation size effect in low load microhardness testing, J. Mater. Res., 8(5), 1028–1032, 1993.
- [6] Sahin, O. i dr.: Vickers microindentation hardness studies of β -Sn single crystal, Mater. Characterization, 58, 197-204, 2007.
- [7] Li, H., Bradt, R.C.: The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals, J. Mater. Sci., 28, 917-926, 1993.
- [8] Macan, J.: Disertacija, Priprava hibridnih materijala za prevlake sol-gel procesom, Sveučilište u Zagrebu, 2006.
- [9] Ćurković, L.: predavanja „Keramika, beton i drvo, I dio“, šk. god. 2008/2009.
- [10] Chinn, R.E.: Ceramography, Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, ASM International, USA, 2002.
- [11] Fee, A.R., Segabache, R., Tobolski, E.L.: Knoop and Vickers Microhardness testing, Mechanical testing, Vol. 8, ASM Handbook, ASM International, 90, 1985.
- [12] Gong, J., Wang, J., Guan, Z.: A comparison between Knoop and Vickers Hardness of silicon nitride ceramics, 2002.
- [13] DIN EN ISO 6507-1: Metallic materials – Vickers hardness test – Part 1: Test method (ISO 6507-1:2005), 1997.
- [14] Ren, X. J., Hooper, R. M., Griffiths, C., Henshall, J. L.: Indentation size effect in ceramics: correlation with H/E, J. Mater. Sci. Let. 22, 1105-1106, 2003.
- [15] Kim, H.; Kim, T.: Measurement of hardness on traditional ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 22, 1437-1445, 2002.
- [16] Sebastian, S., Khadar, M.A.: J. Mater. Sci., 40, 1655, 2005.

- [17] Kolemen, U.: Analysis of ISE in microhardness measurements of bulk MgB_2 superconductors using different models, J. Alloys Compd. 425, 429-435, 2006.
- [18] Gong, J., Guan, Z.: Load dependence of low-load Knoop hardness in ceramics: A modified PRS model, Mater. Lett. 47, 140-144, 2001.
- [19] <http://www.aceramic.com>